N° d'ordre :

THÈSE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITE D'ALGER

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Abderrezzak MESLI

Chargé de Cours à la Faculté des Sciences

HYDROLYSE ET POLAROGRAPHIE DES BASES DE SCHIFF INFLUENCES STRUCTURALES

Soutenue le 16 Mai 1973, devant la Commission d'examen

MM. R. OUAHES Président

J. TIROUFLET
D. ALLAB
R. DABARD
} Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548218_0001

N° d'ordre :

THÈSE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITE D'ALGER

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Abderrezzak M E S L I

Chargé de Cours à la Faculté des Sciences

HYDROLYSE ET POLAROGRAPHIE DES BASES DE SCHIFF INFLUENCES STRUCTURALES

Soutenue le 16 Mai 1973, devant la Commission d'examen

MM. R. OUAHES Président

J. TIROUFLET
D. ALLAB
R. DABARD
} Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE D'ALGER

FACULTE DES SCIENCES

RECTEUR : M. R. TOURI

DOYEN : M. D. ALLAB

PROFESSEURS :

M. S. ADEB SALAMA	Chimie	M. G. GROMOV	Géologie
M. D. ALLAB	Physique	M. V. HERAULT	Chimie
M. J. ALLARD	Physique	M. T. KASSAM	Physique
M. L. AMINE	Biologie	M. S. KOURCHEV	Géologie
M. H. BEAUMEVIELLE	Physique	M. H. KUNAISH	Physique
M. A. BELHANAFI	Biologie	M. Y. MANTALECHETA	Physique
M. B. BENZAGHOU	Mathématiques	M. R. OUAHES	Chimie
M. D. BOUNAGA	Biologie	M. P. PREDELFANU	Mathématiques
M. P. COLLOMB	Géologie	M. E. SOMON	Biologie
M. G. D'ALBON	Physique	M. V. SORORINE	Géologie
Mme M. DEVALLEZ	Chimie	M. B. SPINNER	Chimie
M. A. DIAB	Biologie	M. A. TAZAIRT	Chimie
Melle A. DIARA	Chimie	M. M. VUILLAUME	Biologie
M. Y. FLAMANT	Physique	M. K. ZOHEIR	Chimie

MAITRES DE CONFERENCES :

M. J. ALTES	Biologie	M. S. IFRIM	Chimie
M. R. ANDRIAMIRADO	Géologie	M. I. ISSA MASSOUH	Chimie
M. G. ARDISSON	Chimie	M. H. LADJOUZE	Physique
M. G. BARRERE	Physique	M. P. LASPERGUES	Géologie
M. E. BOILEAU	Physique	M. C. MEYNADIER	Physique
M. H. BRUDIEUX	Biologie	M. J. OUALID	Physique
M. A. CHAUVIN	Mathématiques	M. R. NOURADOY	Physique
M. P. CHEVALIER	Chimie	M. J. PETIT	Mathématiques
M. S. CHERIFHADJ	Physique	M. N. REUS	Physique
M. I. COLOJOARA	Mathématiques	M. A. SABRY AFFAF	Physique
M. M. DJEDOUR	Mathématiques	M. T. SAYYAH	Géologie
M. H. EL DAKAR	Chimie	M. D. SIMON	Biologie
M. M. GRANDIS	Mathématiques	M. F. SIMON	Physique
M. P. GRISVARD	Mathématiques	M. N. TAKLA	Chimie
M. C. GUILLEVIN	Mathématiques	M. P. THIEBLEMENT	Physique
M. T. HAMMANN	Physique	M. R. TRUILLET	Géologie
M. I. HANCU	Chimie	M. A. TURCU	Mathématiques
M. L. HODJKIN	Mathématiques	M. G. VITEL	Géologie

A Monsieur J. TIROUFLET
Professeur à l'Université de DIJON

Hommage de ma profonde gratitude.

A la mémoire de ma soeur.

A mes parents.

A ma femme, à mes enfants.

AVANT - PROPOS

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire que nous avons créé au Département de Chimie de la Faculté des Sciences, grâce à l'aide bienveillante des Autorités Universitaires. Je suis heureux de leur adresser ici l'expression de ma profonde gratitude.

Monsieur J. TIROUFLET, Professeur à l'Université de DIJON, a bien voulu diriger mon travail et me permettre d'effectuer des séjours fructueux dans son laboratoire. Qu'il me soit permis de lui exprimer toute ma reconnaissance.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur, R. OUAHES, Directeur de la Recherche Scientifique au Ministère de l'Enseignement Supérieur, qui me fait l'honneur de présider le Jury.

Je suis également sincèrement reconnaissant à Monsieur le Professeur D. ALLAB, Doyen de la Faculté des Sciences et Directeur de l'Institut d'Etudes Nucléaires et à Monsieur R. DABARD, Professeur à l'Université de RENNES, d'avoir bien voulu accepter d'être membres du Jury.

Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans la collaboration de MM. E. LAVIRON, Maître de Recherche au C.N.R.S. à l'Université de DIJON et J.P. MONTHEARD, Maître de Conférences à l'Université de SAINT-ETIENNE. A tous les deux j'adresse mes profonds remerciements.

Je remercie vivement M. Z. KESSAISSIA, Directeur du Département de Chimie pour les facilités qu'il m'a accordées.

J'adresse mes remerciements à tous les collègues du Département de Chimie et en particulier à MM. O. BENALI-BAITICH, J. GAVOSO et A. BOUCEKKINE pour l'aide qu'ils m'ont apportée et la sympathie qu'ils m'ont toujours manifestée.

Enfin mes remerciements vont à M. D. DJOUADI, qui m'a apporté son concours durant ce travail, à Mme E. OUFER qui a donné une note personnelle à la présentation du manuscrit et à MM. O. LARFI, O. TELMOUNE, M.A. DRAIFI et A. MEDJKANE qui ont assuré l'impression de ce mémoire.

INTRODUCTION

De nombreuses recherches ont été consacrées à l'étude du mécanisme de l'hydrolyse des imines et des composés apparentés possédant une double liaison carbone-azote.

Plusieurs mises au point critiques ont été publiées. Parmi celles-ci il faut signaler " Mechanism and catalysis of the Carbon-nitrogen double bond" de W.P. JENCKS (1) et "Cleavage of the carbon-nitrogen double bond" de A. BRUYLANTS et E. FEYTMANS-de-MEDICIS (2). Dans un domaine plus particulier l'article de R.W. LAYER (3) traite uniquement du cas des imines.

L'hydrolyse du groupe >C=N- intervient dans divers domaines. On peut citer comme exemples l'apparition de l'intermédiaire imino-lactone dans la coupure des liaisons peptidiques des proteines, la présence dans le pourpre rétinien de la rhodopsine, base de SCHIFF essentielle de la chimie de la vision, enfin certains aspects de la photographie en couleur.

Le but de notre travail est d'apporter une contribution à l'étude du mécanisme de l'hydrolyse des bases de SCHIFF en utilisant des substrats de départ autorisant la variation systèmatique d'un paramètre structural ou des substrats spécifiques non encore étudiés à ce jour.

Parmi les différents critères d'étude des mécanismes réactionnels le critère cinétique est sans doute l'un des plus utilisés. Mais ce critère cinétique doit se doubler en général d'un critère structural. En effet les données cinétiques obtenues sur un seul représentant ne sont pas en général suffisantes pour proposer définitivement un mécanisme. Par contre l'évolution d'une cinétique en fonction de modifications structurales permet souvent d'atteindre des renseignements plus précis et parfois de déceler l'étape déterminante avec plus de certitude.

Toute étude exige une méthode analytique appropriée et dans ce domaine l'analyse polarographique avait encore été relativement peu utilisée.

Nos premiers résultats nous ont montré que cette méthode d'analyse était bien adaptée au problème posé. Il nous a, en effet, été possible de suivre la réaction d'hydrolyse des bases de SCHIFF en milieu hydroalcoolique (à 30% en volume de méthanol) pour une très grande variété de substrats. D'autre part l'analyse polarographique autorise facilement des variations de pH.

Or l'étude de l'évolution de la vitesse d'hydrolyse dans une gamme de pH aussi large que possible apparait essentielle.

Nous avons cherché plus particulièrement :

1°) A atteindre une portion aussi large que possible de la zone de catalyse basique spécifique par les ions $OH^{\ominus}$.

Cette zone n'avait pu être atteinte jusqu'à présent que pour un nombre très limité de cas. Et il était en particulier impossible de trouver dans les données de la littérature des exemples suffisamment nombreux pour tenter de vérifier si une corrélation d'énergie libre du type de HAMMETT s'appliquait dans cette zone. Or il est évident que la détermination du paramètre réactionnel ρ est une donnée intéressante vers l'approche du mécanisme.

2°) A définir les entités réactionnelles intervenant dans les différentes étapes déterminantes du mécanisme de l'hydrolyse.

Nous avons également recherché des structures aptes à regrouper sur un <u>même substrat</u> l'ensemble des accidents prévisibles sur les courbes d'hydrolyse $\log k_{obs}=f(pH)$.

Nous verrons en effet, que la morphologie de ces courbes apparait très différente selon la famille considérée. On peut alors se demander si cette différence reflète des caractères spécifiques à chaque famille ou si elle traduit seulement l'impossibilité d'atteindre dans certains cas l'ensemble des accidents communs à toutes les familles.

Enfin pour préciser au mieux le mécanisme d'hydrolyse, nous avons cherché à isoler ou au moins à déceler une accumulation transitoire de l'intermédiaire carbinolamine RCHOH-NHR' dans un cas particulièrement favorable : celui de l'hydrolyse des aldimines aromatiques dérivées des pyridinaldéhydes et des pyridinaldéhydes quaternisées. On sait en effet que le carbonyle des pyridinaldéhydes protonées ou méthylées à l'azote est fortement hydraté (4).

On devrait normalement s'attendre à retrouver une stabilité anormale pour les formes hydratées des aldimines analogues :

$$CH_3\overset{\oplus}{N}C_5H_4CH{=}N\emptyset,\quad I^{\ominus} \quad \text{et} \quad H\overset{\oplus}{N}C_5H_4CH{=}N\emptyset$$

Pour atteindre ces divers objectifs nous avons été conduit à faire l'étude complète de l'hydrolyse, dans tout le domaine des pH accessibles, d'un grand nombre de bases de SCHIFF.

Certaines d'entre elles renferment des paramètres chimiques très spécifiques (squelette ferrocène ou squelette du benzène chrometricarbonyle). Ces paramètres ont été choisis pour tirer partie des modifications prévisibles sur la position de la courbe $\log k_{obs}=f(pH)$ dans l'échelle des pH.

L'exposé de notre travail sera divisé en huit *CHAPITRES :*

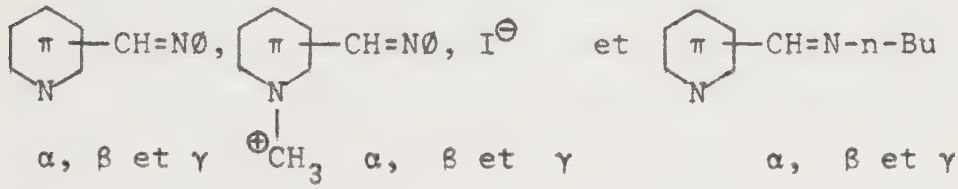
- Dans le *CHAPITRE I* nous résumerons les principales données de la littérature concernant l'hydrolyse et la formation des imines.

- Le *CHAPITRE II* concerne le protocole des mesures cinétiques, la critique des données obtenues et la description des anomalies observées.

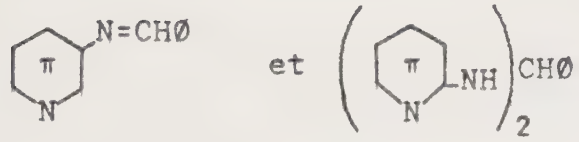
- Le *CHAPITRE III* est consacré à l'étude de l'hydrolyse et de la formation des imines aromatiques du type $XC_6H_4CH{=}NC_6H_5$ (X=H, o-MeO, p-MeO, p-NMe_2, m-NO_2, p-NO_2) et à la détermination des constantes d'équilibre de formation.

- Le *CHAPITRE IV* traite de la réaction de l'hydrolyse des imines aromatiques du type $C_6H_5CH{=}NC_6H_4X$ (X=H, o-OH, p-OH, p-MeO, m-CN, p-CN, π-$Cr(CO)_3$).

- Le *CHAPITRE V* est consacré aux imines dérivées des trois pyridinaldéhydes quaternisées ou non :



et aux composés dérivés des aminopyridines α et β :



- Les *CHAPITRES VI et VII* sont consacrés à l'étude de l'hydrolyse des composés métallocéniques.

Le *CHAPITRE VI* traite des imines métallocéniques :

FcCH=NØ, FcCH=N-α-naphtyl, $Cr(CO)_3C_6H_5N{=}CH\text{Ø}$
FcN=CH-α-thiényl et de leurs analogues aromatiques.

Le *CHAPITRE VII* traite des sels immoniums :
$FcCH{=}\overset{\oplus}{N}(CH_3)_2,\ PF_6^{\ominus}$ et $FcC(\text{Ø}){=}\overset{\oplus}{N}(CH_3)_2,\ PF_6^{\ominus}$

qui sont une référence essentielle pour le choix d'un mécanisme dans la zone basi e.

- Enfin le *CHAPITRE VIII* est consacré à l'étude de quelques aspects du comportement polarographique de l'ensemble des bases de SCHIFF étudiées au cours de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

(1) W.P. JENCKS, *Prog. Phys. Org. Chem.*, 1964, 2, 63-128.

(2) A. BRUYLANTS et E. FEYTMANS-de-MEDICIS, *The chemistry of functional groups : the chemistry of the carbon-nitrogen double bond*, Ed. S. PATAI, Interscience, LONDON (I970).

(3) R.W. LAYER, *Chem. Rev.*, 1963, 63, 489.

(4) E. LAVIRON, *Thèse, Université de DIJON*, 1961, N° d'ordre 52, p.12-3.

CHAPITRE 1

ETUDE CRITIQUE DES MECANISMES

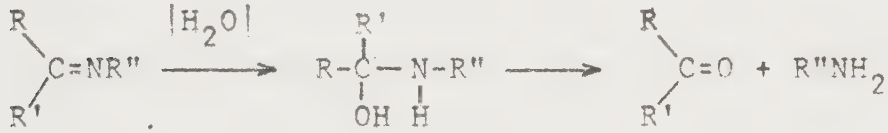
de

L'HYDROLYSE DES BASES DE SCHIFF

L'étude critique de toute transformation chimique qui intéresse au départ, en cours de réaction ou en fin de réaction des entités susceptibles de donner lieu à des équilibres acido-basiques exige une analyse détaillée de toutes les possibilités réactionnelles.

Cette remarque s'applique tout particulièrement à l'hydrolyse des bases de SCHIFF.

Si l'on écrit en effet le *"bilan réactionnel global brut"*



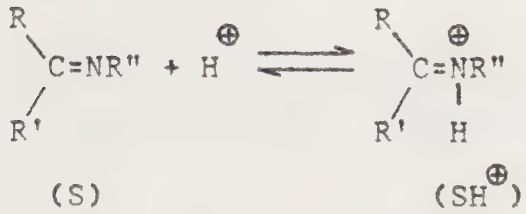
(1)

soit : $S \xrightarrow{|H_2O|} SHOH \longrightarrow$ Produits *(2)*

On remarque immédiatement que les équilibres acido-basiques peuvent intéresser d'une part le substrat organique, d'autre part le milieu antagoniste.

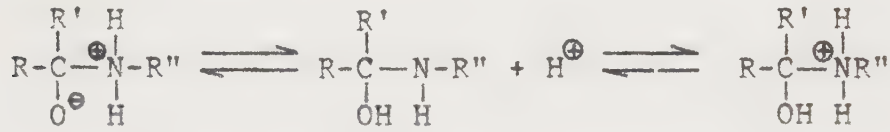
Pour ce qui concerne le substrat organique on doit considérer :

a) la base substrat de départ S :



(3)

b) la carbinolamine intermédiaire qui peut exister non seulement sous les deux formes, acide, base conjuguée mais également sous la forme zwitterion :



(4)

c) l'amine d'arrivée : $R''NH_2 + H^{\oplus} \rightleftharpoons R''NH_3^{\oplus}$ (5)

Pour ce qui concerne le milieu antagoniste on doit également considérer :

a) l'action de l'eau et de ses produits d'autoprotolyse $H_3O^{\oplus}$ *et* $OH^{\ominus}$.

b) l'action des constituants du tampon susceptibles de dissociation :

$$BH^{\oplus} \rightleftharpoons B + H^{\oplus} \qquad (6)$$

c) *l'action du solvant d'apport* lui même susceptible d'ionisation :

$$ROH \rightleftharpoons RO^{\ominus} + H^{\oplus} \qquad (7)$$

Il faut également signaler deux autres possibilités "*d'impact*" sur le "*bilan réactionnel global brut*" :

- L'une résulte des caractéristiques structurales portées par les radicaux R,R' et R" du substrat S.

Il est bien évident en effet que si ces radicaux portent des groupes NH_2, OH ou CO_2H ou s'ils sont eux-mêmes constitués par des squelettes basiques (dérivés de la pyridine) il en résultera des perturbations spécifiques.

- L'autre peut résulter de réactions "*parasites*" des diverses entités présentes ou formées dans le milieu antagoniste sur le substrat ou les produits réactionnels (possibilité d'aminolyse, d'alcoolyse, de formation d'hydrates ou d'hémiacétals).

Une telle compléxité laisse peu d'espoir au départ de déceler l'ensemble des possibilités sur un unique substrat organique.

Mais il apparait clair que l'approche critique systématique doit d'appuyer :

- d'une part sur l'étude complète de l'hydrolyse dans toute la gamme des pH accessibles (courbes logk=f(pH), k constante d'hydrolyse observée).

- d'autre part sur la comparaison de l'évolution des courbes logk=f(pH) en fonction des caractéristiques du substrat.

En effet la morphologie des courbes logk=f(pH) apparait très diversifiée.

Cette diversification résulte évidemment des multiples possibilités qui ont été signalées. Les morphologies connues au début de notre travail ou publiées plus récemment sont schématisées sur la figure 1.

Pour systématiser la discussion nous devons définir pour l'ensemble des familles des zones communes de pH qui relèvent du même mécanisme. Nous désignerons ces différentes zones par les sigles suivants :

- zone P : Palier basique
- zone B : catalyse Basique
- zone A : zone où le rôle de l'acide conjugué $SH^{\oplus}$ du substrat est déterminant.
- zone P' : Palier d'inversion de mécanisme
- zone B' : zone à "vitesse de décomposition du carbinolamine déterminante".
- zone H_o : zone à catalyse par *"proton hydraté"*.

Il apparait que les différentes zones ne sont pas accessibles pour toutes les familles.

Pour situer les données expérimentales nous précisons que les 3 morphologies (a') (a) et (b) ont été observées chacune dans divers cas spécifiques.

Les morphologies (a) et (a') ont été signalées par CORDES et JENCKS (1), BRUYNELL et Col. (2) et KOEHLER et Col. (3) pour les paramètres suivants :

Réf. (1)(2) $\begin{cases} R=XC_6H_4 \\ R'=H \\ R''=C_2H_5 \text{ ou } (CH_3)_2CH \text{ ou } (CH_3)_3C \end{cases}$

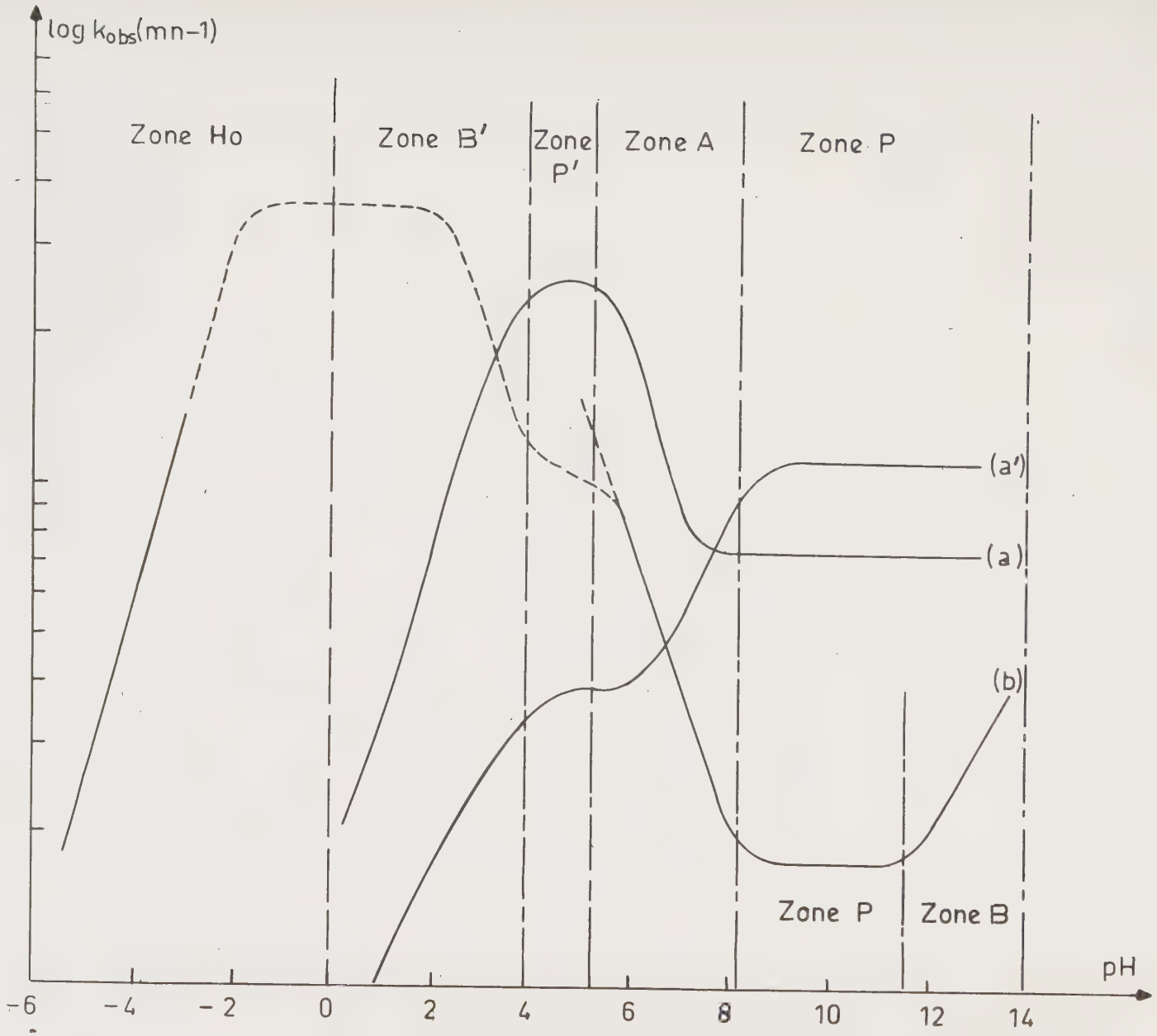


Fig. 1 Profils types de courbes d'hydrolyse
$\log k_{obs}(mn^{-1}) = f(pH)$

Réf . (3) $\begin{cases} R=C_6H_5 \\ R'=C_6H_5 \\ R''=H \text{ ou } CH_3 \end{cases}$

Suivant la nature du substituant X on aura l'une ou l'autre des courbes (a) et (a') (1) (2) :

- <u>courbe (a)</u> : Si X est attracteur d'électrons comme p-NO_2, m-Br etc.....

- <u>courbe (a')</u>: Si X est donneur d'électrons comme p-CH_3, p-OCH_3 etc.....

La littérature (4) cite également un exemple du type (a) où tous les radicaux sont aliphatiques :

$$\begin{cases} R=(CH_3)_2CH \\ R'=H \\ R''=CH_3 \end{cases}$$

Le profil (b) est caractéristique des bases de SCHIFF où R et R" sont des noyaux aromatiques et R'=H ; mais en général seules les zones A et P sont décrites . Toutefois dans l'hydrolyse du N-Benzylidène-aniline (5) les auteurs ont atteint le début de la zone B. D'autre part pour le N-p-chlorobenzylidène-aniline (6) les auteurs atteignent ou calculent les zones P', B' et H_o. Ce dernier exemple montre que l'hydrolyse des bases de SCHIFF aromatiques peut encore

être étudiée dans les solutions très concentrées en acide (zone H_o).

Avant d'aborder l'étude détaillée des différentes zones, on remarquera l'absence de branche de catalyse basique (zone B) pour les courbes (a) et (a'). Par ailleurs ces courbes présentent des accidents dans la zone de faible acidité : un palier pour (a') et un maximum pour (a). Entre pH=0 et 8 environ les courbes (a) ont un profil caractéristique *"en cloche"*. Les courbes (b) présentent dans la même zone un point d'inflexion inaccessible expérimentalement dans l'eau, mais accessible en milieu hydro-alcoolique (6). Pour les courbes la région portée en pointillé reste inaccessible par des mesures cinétiques directes (7).

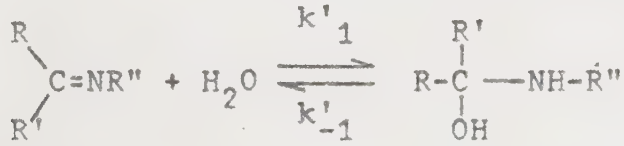
Il apparait que les diverses morphologies ont au moins une zone analogue : la zone P. Nous discuterons donc tout d'abord le mécanisme réactionnel admis pour cette zone.

I- ZONE P:

Cette région, quelque soit le type de courbe considéré, est toujours située en zone des pH alcalins.

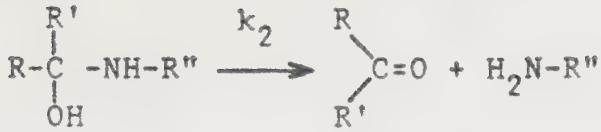
De nombreux auteurs (1) (2) (3) (4) (5) (6) (8) (9) ont observé ce palier P appelé par KASTENING et Col. (5) domaine de la réaction *"spontanée" ou "neutre"*. A priori deux mécanismes cinétiquement indiscernables peuvent être avancés pour cette région :

MECANISME (I) : l'attaque de l'eau sur l'imine libre est l'étape déterminante :



(8)

(S) (SHOH)



(9)

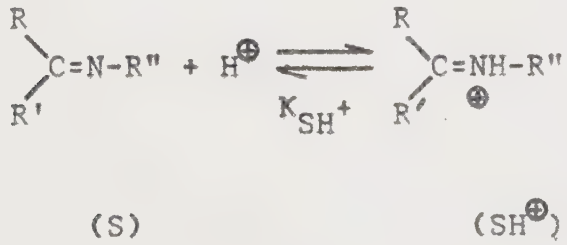
L'application de l'état stationnaire à SHOH (10) donne l'expression de la constante de vitesse observée :

$$k_{obs} = \frac{k'_1 k_2}{k'_{-1} + k_2} \qquad (10)$$

L'étape déterminante étant l'attaque de l'eau sur l'imine libre S on a : $k_2 \gg k'_{-1}$ d'où :

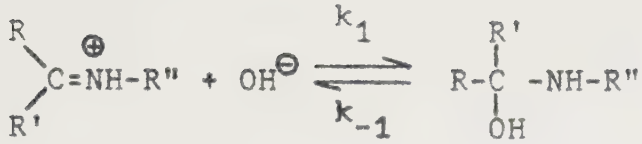
$$k_{obs} \simeq k'_1 \qquad (11)$$

<u>*MECANISME (II)*</u> : L'attaque de l'ion OH^- sur l'imine protonée est l'étape déterminante :



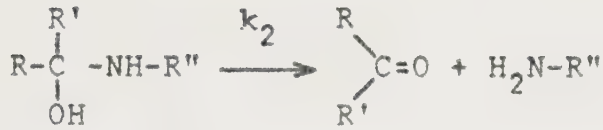
(12)

(S) (SH⊕)



(13)

(SHOH)



(14)

L'application de l'état stationnaire à SHOH (10) donne :

$$k_{obs} = \frac{k_1\ k_2\ K_W}{K_{SH^{\oplus}}\ (k_{-1} + k_2)} \qquad (15)$$

(K_W: produit ionique de l'eau)

S'il y a destruction rapide de l'aminoalcool SHOH on aura $k_2 >> k_{-1}$ et (15) se simplifie en :

$$k_{obs} = \frac{k_1\ K_W}{K_{SH^{\oplus}}} \qquad (16)$$

En comparant les constantes $k_{obs} = k'_1$ (MECANISME 1) et

$k_{obs} = \frac{k_1 K_W}{K_{SH^\oplus}}$ *(MECANISME II)*, on constate que, pour le deuxième *MECANISME* la constante expérimentale est une constante complexe où interviennent une constate spécifique k_1 (attaque de OH^- sur l'imine protonée) et $\frac{KW}{K_{SH^\oplus}}$ constante de basicité de l'imine libre, (K_W produit ionique de l'eau).

Le choix entre les deux *MECANISMES* peut se faire au départ de divers critères :

1°) Critères structuraux

A.V. WILLI (8),a, le premier, suggéré le *MECANISME II* pour la zone P. Il a en effet observé que la constante de vitesse obtenue pour l'hydrolyse du N-Benzylidène-p-Toluidine était nettement plus élevée que celle du dérivé N-Benzylidène-p-Chloraniline dans cette zone. Ce résultat expérimental est en contradiction avec l'hypothèse d'une attaque déterminante de l'eau sur l'imine libre qui serait normalement favorisée par la présence d'un substituant attracteur dans la molécule et défavorisée par un substituant donneur.

D'autres auteurs (1) ont étudié ce même palier P pour la série de composés XC_6H_4-CH=N-$C(CH_3)_3$ et aboutissent aux mêmes résultats : les paliers P pour les composés à X attracteur (p-NO_2 ; m-Br) se placent tous en dessous (courbe (a), figure 1) de ceux des composés à X donneur (p-CH_3, pCH_3O)(courbe(a'), figure 1). La constante de réaction de la corrélation de HAMMETT déterminée sur les paliers P par ces auteurs (1) est trouvée faiblement négative $\rho_{obs} = -0,21$, valeur incompatible avec l'hypothèse d'une attaque déterminante de l'eau sur l'imine libre qui entrainerait au contraire un ρ_{obs} nettement positif. La valeur négative trouvée s'explique par contre bien dans l'hypothèse d'une attaque déterminante de $OH^\ominus$ sur l'imine protonée $SH^\oplus$ *MECANISME II*. Elle refléterait une constante k_{obs} complexe, produit de deux facteurs, une constante d'équilibre ($\frac{K_W}{K_{SH^\oplus}}$:constante de basicité de S) et une constante de vitesse spécifique k_1, sur lesquelles le substituant a des effets contraires.

On peut le voir facilement en appliquant la relation de HAMMETT à k_{obs} donnée par l'équation *(16)* :

$$\log k_{obs} = \sigma_X(\rho_{k_1} + \rho_{1/K_{SH^\oplus}}) + \text{constante} \qquad (17)$$

On pose : $\rho_{obs} = \rho_{k_1} + \rho_{1/K_{SH^\oplus}}$ *(18)*

ou encore :

$$\rho_{obs} = \rho_{k_1} - \rho_{K_{SH^\oplus}}$$

La basicité de l'imine diminuera lorsque le caractère donneur du substituant diminue. Le même effet est évidemment obtenu avec des substituants X de plus en plus attracteurs : $1/K_{SH^\oplus}$ étant proportionnel à la constante de basicité de S, $\rho_{1/K_{SH^\oplus}}$ sera donc négative (ou $\rho_{K_{SH^\oplus}}$ positive).

D'autre part, pour un même substrat où seul X est changé la réaction $SH^\oplus + OH^\ominus$ est favorisée avec des substituants X sur $SH^\oplus$ de plus en plus attracteurs. Ceci conduira à une constante de réaction spécifique ρ_{k_1} positive.

Ces deux dernières conclusions sont confirmées par l'expérience lorsqu'il est retenu le *MECANISME II* pour la zone P. Les constantes ρ_{obs} et $\rho_{1/K_{SH^\oplus}}$ sont obtenues expérimentalement et la relation *(18)* permet le calcul de ρ_{k_1}.

Les constantes ρ_{k_1} calculées sont positives et donc compatibles avec l'étape déterminante du *MECANISME II*.

A titre d'exemple on peut donner les deux résultats suivants :

Dérivés	ρ_{obs}	$\rho_{K_{SH^{\oplus}}}$	$\rho_{k_1} = \rho_{obs} + \rho_{K_{SH^{\oplus}}}$	Réf.
$XC_6H_4CH{=}NC(CH_3)_3$	-0,21	+1,60	+1,39	(1)
$p\text{-}(CH_3)_3\overset{\oplus}{N}C_6H_4CH{=}NC_6H_4X$	-0,71	+1,50	+0,79	(10)

2°) *Critères s'appuyant sur l'influence des composés amphiphiles (CAPP)*

On a étudié récemment (11)(12) l'influence des composés amphiphiles sur la vitesse d'hydrolyse des imines. Leur action se manifeste par un net ralentissement de la vitesse d'hydrolyse en milieu alcalin : le plateau P (11) est fortement abaissé et cet effet est d'autant plus important que la concentration de l'agent amphiphile ajouté, augmente (11) (12).

M.T.A. BEHME et E.H. CORDES (11) ont étudié successivement l'effet du sulfate de lauryl sodium ($Sl^{\ominus}Na^{\oplus}$) et du bromure de cétyltriméthylammonium ($Br^{\ominus}CTA^{\oplus}$) sur la vitesse d'hydrolyse de $p\text{-}ClC_6H_4CH{=}N\ C(CH_3)_3$. (courbe du type a). Nous donnons à titre d'exemple les constantes de vitesse trouvées par ces auteurs au niveau du palier P :

		k_{obs} (mn^{-1})
pH= 10,6	sans CAPP :	0,74
	avec CAPP : BrCTA 0,05 M/l	0,028
pH= 9,50	sans CAPP :	0,90
	avec CAPP : SL Na 0,05 M/l	0,098

Il apparait que, à concentrations égales, le BrCTA abaisse beaucoup plus le palier P que SL Na.

Cet effet a été aussi étudié par d'autres auteurs (12) dans le cas du N-Benzylidène aniline.

Les résultats obtenus à pH 9 sont les suivants :

10^3 x M Br CTA	10^3 x k_{obs} (mn^{-1})
0,0	56,5
3,0	8,48
9,0	3,13
50,0	0,62
100,0	0,34

Les auteurs pensent que le caractère lipophile du substrat organique (imine libre S) et du cation amphiphile entraine la formation d'un agrégat formé par le substrat et l'amphiphile cationique :

$$n\ CTA^{\oplus} + S \longrightarrow (S, n\ CTA)^{n\oplus} \qquad (19)$$

Pour que l'hydrolyse de la base puisse se faire cet agrégat doit être protoné :

$$(S,\ n\ CTA)^{n\oplus} + H^{\oplus} \rightleftharpoons (SH^{\oplus},\ n\ CTA)^{(n+1)\oplus} \qquad (20)$$

Mais la protonation de S est alors défavorisée par la répulsion électrostatique entre $H^{\oplus}$ et $(S,n\ CTA)^{n\oplus}$

Si on admet le *MECANISME II* sur le palier P, il est normal d'attendre une diminution de la vitesse d'hydrolyse. En effet, les ions $CTA^{\oplus}$ inhibent la formation de l'espèce protonée donc augmente la constante $K_{SH^{\oplus}}$ apparente et diminue k_{obs} conformément à l'équation *(16)*.

Si l'on poursuit ce raisonnement, on devrait s'attendre pour la même zone et toujours dans l'hypothèse du *MECANISME II* à une exaltation de la vitesse d'hydrolyse en présence d'anion $LS^{\ominus}$. Or c'est le contraire qui est observé. L'addition d'anions $LS^{\ominus}$ abaisse en effet le palier P (11). Notons toutefois que cet effet est relativement moins important que celui des cations $CTA^{\oplus}$.

On peut interpréter ce dernier résultat en admettant que les ions $LS^{\ominus}$ encagent préférentiellement l'imine protonée et rendent plus difficile l'attaque des ions $OH^{\ominus}$ dans l'étape déterminante du *MECANISME II* :

$$S + H^{\oplus} \rightleftharpoons SH^{\oplus} \qquad (21)$$

$$SH^{\oplus} + n'LS^{\ominus} \rightleftharpoons (SH^{\oplus},n'LS)^{(n'-1)\ominus} \qquad (22)$$

$$(SH^{\oplus},\ n'LS)^{(n'-1)\ominus} + OH^{-} \rightleftharpoons P \qquad (23)$$

Il est également intéressant de noter l'action des anions et cations amphiphiles en zone P' où l'étape déterminante retenue est l'attaque de l'eau sur l'imine entièrement protonée (1) (3). Les constantes de vitesse observées en zone P', tirées de la référence (11) sont :

CAPP	$k^{obs}_{H_2O}$ (mn^{-1})
sans	1,45
SL Na 0,0IM	2,2
BrCTA 0,05M	1,8

Ces valeurs montrent que la vitesse de l'hydrolyse dans cette zone est peu affectée, quelque soit le composé amphiphile ajouté. Ce résultat tout a fait différent de celui obtenu en zone P, s'explique au mieux par un changement de l'étape déterminante quand on passe de la zone P à la zone P'.

zone P : réaction du type ion-ion :

$$SH^{\oplus} + OH^{\ominus} \longrightarrow SHOH \qquad (24)$$

zone P' : réaction du type ion-dipôle :

$$SH^{\oplus} + H_2O \longrightarrow SHOH + H^{\oplus} \qquad (25)$$

Les intéractions électrostatiques ions-dipôles étant faibles (13) les molécules d'eau sont peu sensibles à la charge provenant de l'atmosphère ionique formée par les agents amphiphiles qui entourent $SH^{\oplus}$ en zone P'. Ces mêmes intéractions sont beaucoup plus intenses dans le cas de la zone P où on a des intéractions ions-ions :

$$(S, n\ CTA)^{n\oplus} + H^{\oplus} \qquad (26)$$

ou

$$(HS^{\oplus}, n'\ LS)^{(n'-1)\ominus} + OH^{\ominus} \qquad (27)$$

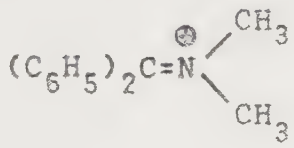
Les critères précédents militent fortement pour le *MECANISME II* en zone P. En effet dans l'hypothèse du *MECANISME I* on devrait attendre des effets du même ordre de grandeur que ceux observés pour la zone P', puisque la base est électriquement neutre.

3°) *Critères s'appuyant sur le comportement des sels d'immoniums ternaires.*

Les courbes de réactivités de la figure 2 tirées de la référence (3) montrent le comportement cinétique de deux bases de SCHIFF:

$$(C_6H_5)_2C{=}NH \text{ (a1) et } (C_6H_5)_2C{=}N{-}CH_3 \text{ (a2)}$$

et celui d'un sel immonium ternaire correspondant :



(i)

La différence structurale entre (a1) et (a2) d'une part et (i) d'autre part est évidente. Le sel d'immonium réalise une structure qui élimine la labilité du proton de l'acide conjugué de la base de SCHIFF.

Il en résulte que cet ion immonium ne sera pas concerné par l'équilibre de protonation préalable. C'est donc une structure modèle pour lever l'indétermination entre les *MECANISMES I et II* pour la zone P. En effet, la constante spécifique k_1 du *MECANISME II* , pour la zone P, est <u>calculée</u> à partir de la relation (16) :

$$k_{obs} = \frac{k_1 \, K_w}{K_{SH^{\oplus}}}$$

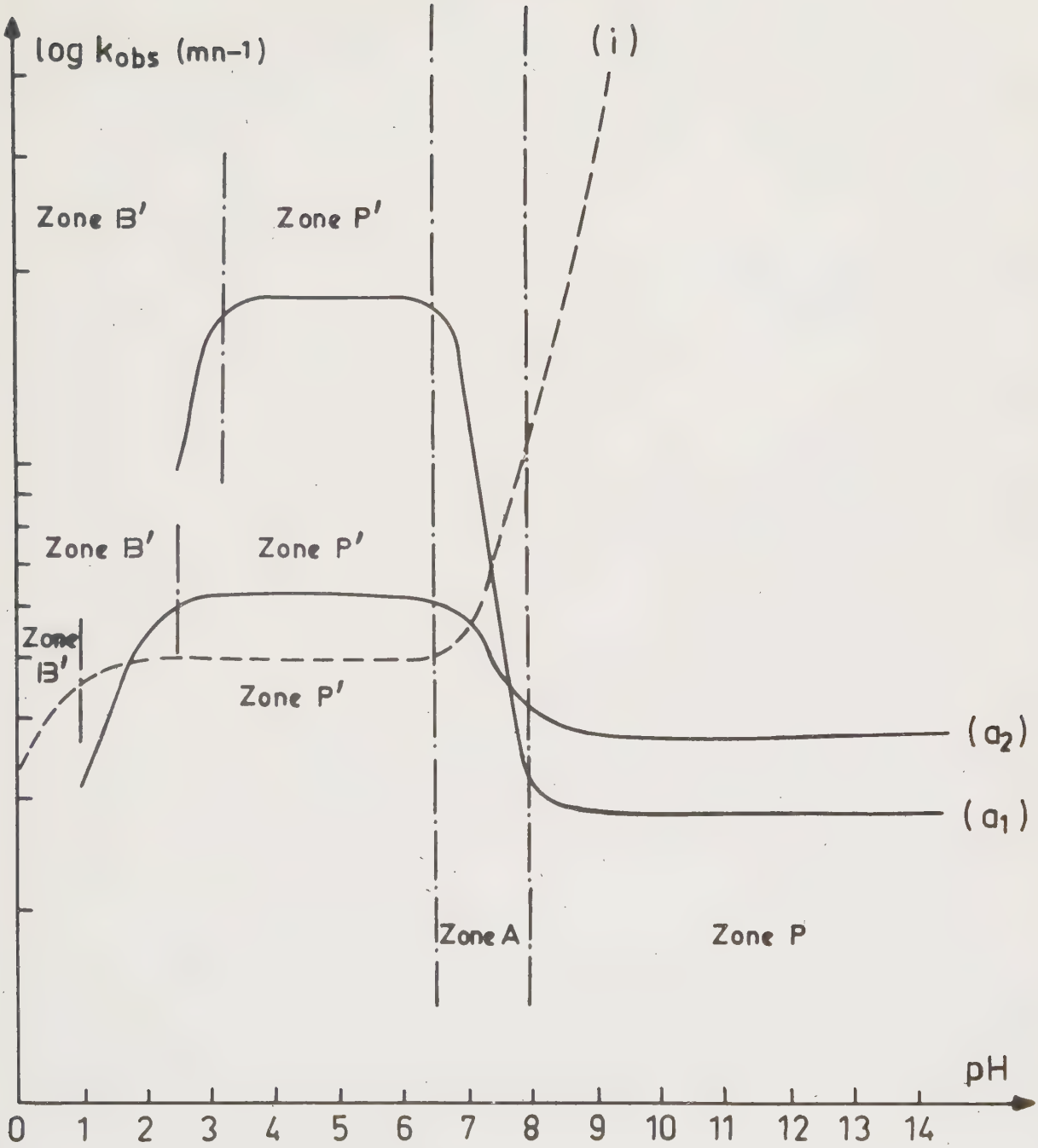


Fig. 2 Courbes d'hydrolyse $\log k_{obs}(mn^{-1})=f(pH)$

(a_1) : $(C_6H_5)_2\ C{=}NH$

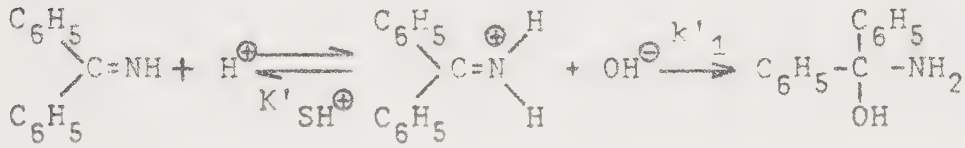
(a_2) : $(C_6H_5)_2\ C{=}NCH_3$

(i) : $(C_6H_5)_2\ C{=}\overset{+}{N}(CH_3)_2$

On remarque que les courbes (a1) et (a2) sont analogues à la courbe (a) de la figure (1) mais celle relative à l'immonium ne présente plus de palier P dans le domaine de pH où ce dernier devrait apparaitre normalement. A la place, on observe une zone de catalyse basique analogue à la zone B de la figure (1) sur la courbe (b). Dès pH∿8 la vitesse d'hydrolyse de l'ion immonium croît avec le pH.

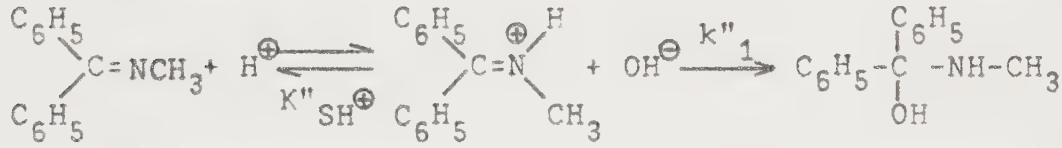
Cette différence s'interprête immédiatement si on tient compte de la spécificité structurale de l'immonium.

Pour les bases (a1) et (a2) le palier est une conséquence directe du prééquilibre de protonation.



(28)

(a1)

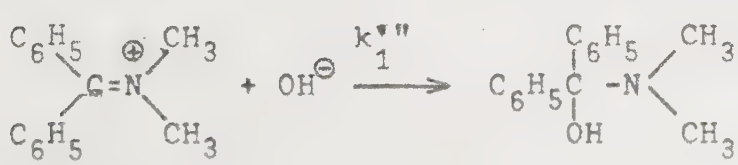


(29)

(a2)

Pour l'ion immonium ce prééquilibre ne peut exister.

Lorsque le pH croit il n'y a plus compensation possible entre l'accroissement de la concentration en ion $OH^{\ominus}$ et la diminution de la concentration en entité $> C=\overset{\oplus}{N} <$. Tout se passe comme si on était en présence d'une base à protonation invariante avec le pH et la catalyse basique se manifeste immédiatement.



(30)

Seule subsiste l'étape déterminante correspondant à la constante k'''_1 qui apparait alors accessible directement à l'expérience. En effet la concentration de (i) n'étant plus régie par un équilibre préalable à sa transformation, on a :

$$v = k'''_1 \, |OH^{\ominus}| \, |i| \qquad (31)$$

avec $$k_{obs} = k'''_1 \, |OH^{\ominus}| \quad \text{d'où} \quad k'''_1 = \frac{k_{obs}}{|OH^{\ominus}|}$$

où k_{obs} et $|OH^{\ominus}|$ sont des grandeurs purement expérimentales.

On trouve (3) pour les différentes constantes les valeurs suivantes :

(a1) $k'_1 = 5{,}4.10^4$ $(mole/l)^{-1} mn^{-1}$

(a2) $k''_1 = 4{,}3.10^4$ " "

(i) $k'''_1 = 6{,}4.10^4$ " "

Cette similitude entre les trois valeurs k'_1, k''_1 et k'''_1 n'est certainement pas fortuite. Elle traduit très certainement le fait que les substrats réagissant dans l'étape déterminante sont très voisins. Or "*l'état*" de ce substrat est déterminé sans discussion pour les sels d'immonium ($> C{=}\overset{\oplus}{N}(CH_3)_2$). L'état de ce substrat doit être l'analogue pour les bases de SCHIFF, c'est donc obligatoirement $>C{=}\overset{\oplus}{N}\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix}$ ou $>C{=}\overset{\oplus}{N}\begin{smallmatrix}H\\R\end{smallmatrix}$ et non les bases conjuguées qui interviennent dans l'étape déterminante en zone P.

II - ZONES A, P' et B' (courbes a et a')

1°) Zone A

La zone A apparait en général entre pH5 et pH8.

Les données expérimentales montrent immédiatement deux possibilités (1) (2) (3).

Dans le premier cas la vitesse d'hydrolyse croit lorsque le pH diminue (courbe a.)

Dans le deuxième cas cette vitesse décroit avec le pH (courbe a').

La première éventualité s'observe avec les bases présentant des substituants électroattracteurs, la deuxième éventualité avec celles portant des substituants donneurs.

La variance observée avec le pH reflète très certainement l'influence de la protonation de la base dans cette zone. Mais on s'explique mal, à priori, l'existence de deux possibilités apparemment contradictoires. L'analyse critique des données de la littérature semble conduire à l'interprétation suivante. Nous remarquerons tout d'abord avec CORDES et JENCKS (1) que l'étude de l'évolution des spectres des substrats avec le pH montre que cette évolution se fait parallèlement à celle de la vitesse d'hydrolyse. On doit donc en conclure que cette évolution est bien liée à la conversion progressive de la base de SCHIFF en son acide conjugué. Nous admettons alors que dans cette zone deux mécanismes distincts peuvent opérer concuremment avec des importances comparables (tout au moins au voisinage de la zone P)

- le mécanisme d'attaque de $OH^{\ominus}$ sur $SH^{\oplus}$
- le mécanisme d'attaque de H_2O sur $SH^{\oplus}$

Le premier est identique à celui opérant exclusivement en P, mais son importance relative va évidemment décroître avec le pH.

Le second est un mécanisme de solvolyse.

A un pH donné il est évident que la quantité de $SH^{\oplus}$ à prendre en considération est la même pour les deux mécanismes. Mais lorsque le pH décroît le premier mécanisme perd son importance relative car la concentration en $OH^{\ominus}$ diminue. Par contre la part attribuable à la seule solvolyse croît puisque si (H_2O) reste constante, $(SH^{\oplus})$ croît obligatoirement.

Ces hypothèses reviennent à écrire que la vitesse globale dans cette zone est de la forme :

$$v=k|SH^{\oplus}|\ |OH^{\ominus}|+k''|SH^{\oplus}|\ |H_2O|=k|SH^{\oplus}|\ |OH^{\ominus}|+k'|SH^{\oplus}| \qquad (32)$$

Deux cas peuvent alors se produire.

1er cas : composés pour lesquels la réaction de solvolyse est rapide par rapport à l'attaque de $OH^{\ominus}$ sur $SH^{\oplus}$.

Dans ce cas si le pH décroît deux phénomènes contribuent à augmenter la vitesse de la réaction :

a) le fait que le mécanisme de solvolyse (le plus rapide) prend une importance relative de plus en plus grande.
b) le fait que la concentration de $SH^{\oplus}$, qui est un facteur intrinsèque à ce mécanisme, croît.

2ème cas : composés pour lesquels la réaction de solvolyse est lente, par rapport à l'attaque de $OH^{\ominus}$ sur $SH^{\oplus}$

Dans ce cas, lorsque le pH décroît la part dûe à l'attaque de $OH^{\ominus}$ sur $SH^{\oplus}$ devient plus petite que celle dûe à la solvolyse.

D'autre part, et ceci nous apparait essentiel,* dans cette zone le produit $|OH^{\ominus}|\ |SH^{\oplus}|$ n'est plus quasi-invariant avec le pH.

Cette remarque triviale ne semble jamais avoir été faite dans la littérature.

En effet :

$$|SH^{\oplus}||OH^{\ominus}| = \frac{a|H^{\oplus}||OH^{\ominus}|}{K_{SH^{\oplus}} + |H^{\oplus}|} = \frac{a\ K_W}{K_{SH^{\oplus}} + |H^{\oplus}|} \qquad (33)$$

avec : a concentration analytique

$K_{SH^{\oplus}}$ constante de dissociation de l'acide conjugué $SH^{\oplus}$.

Et il apparait immédiatement que si $|H^{\oplus}|$ n'est plus négligeable par rapport à $K_{SH^{\oplus}}$ le produit $|SH^{\oplus}|\ |OH^{\ominus}|$ n'est plus invariant avec le pH. Il va diminuer avec le pH. On peut donc concevoir une éventualité où le remplacement progressif de l'attaque de $OH^{\ominus}$ sur $SH^{\oplus}$ par la solvolyse entrainerait une diminution de la constante de vitesse.

La mise en équation complète est d'ailleurs immédiate.

L'équation *(32)* donne facilement :

$$v = a\ \frac{k\ K_W + k'\ |H^{\oplus}|}{K_{SH^{\oplus}} + |H^{\oplus}|} \qquad (34)$$

$$\text{d'où: } k_{obs} = \frac{k\ K_W + k'|H^{\oplus}|}{K_{SH^{\oplus}} + |H^{\oplus}|} \qquad (35)$$

La variation de k_{obs} avec $|H^{\oplus}|$ est évidemment du type hyperbolique.

La dérivée est $dk_{obs}/d\ |H^{\oplus}| = k'\ K_{SH^{\oplus}} - k\ K_W$ *(36)*

peut être positive ou négative.

- Si $k'K_{SH^{\oplus}} > k\ k_W$, k_{obs} est une fonction croissante de $|H^{\oplus}|$, donc log k_{obs} doit croître lorsque le pH diminue. On se trouve alors dans les conditions signalées dans le premier cas.

- Si $k'\ K_{SH^{\oplus}} < k\ K_W$, log k_{obs} doit décroître lorsque le pH diminue. On se trouve dans le deuxième cas signalé .

Les données de CORDES et JENCKS permettent de confirmer l'interprétation que nous proposons. Les valeurs de k, k' et $K_{SH^{\oplus}}$ sont indiquées dans le tableau -1- pour les deux bases

$$XC_6H_4CH = NC\ (CH_3)_3$$

TABLEAU - 1 -

X	$k(mole/l)^{-1}mn^{-1}$	$k'\ mn^{-1}$	$K_{SH^{\oplus}}$
p - MeO	$3,05.10^{6}$	0,029	$1,98.10^{-8}$
p - NO_2	$1,96.10^{8}$	16	$3,98.10^{-6}$

Pour p-MeO on trouve $k'K_{SH^{\oplus}} - kK_W = -\ 2,99.10^{-8}(M/l)mn^{-1}$

Pour p-NO_2 on trouve $k'K_{SH^{\oplus}} - kK_W = 61,77.10^{-6}\ (M/l)mn^{-1}$

Pour cette famille il apparait que la différenciation entre les deux cas a essentiellement pour origine l'action du substituant sur la constante $K_{SH^{\oplus}}$. Mais on doit signaler, dès maintenant qu'au sein d'une même famille une variation structurale entrainant des différences notables sur $K_{SH^{\oplus}}$ n'est pas une condition suffisante pour observer une dichotomie dans la morphologie des courbes. Il est en effet facile de concevoir que l'impact structural sur $K_{SH^{\oplus}}$ s'accompagne d'impact à effet contraire sur le rapport k'/k.

2) *Zone P' ou Palier d'inversion de mécanisme*

Le palier P' a été observé par plusieurs auteurs (1) (2) (3) (4) dans le cas des courbes (a) et (a'). L'invariance de la constante de vitesse par rapport au pH correspond à une

zone où l'imine est entièrement protonée et le stade déterminant est l'attaque de l'eau sur l'acide conjugué de l'imine :

$$SH^{\oplus} + H_2O \xrightarrow{k_{H_2O}} SHOH + H^{\oplus} \qquad (37)$$

avec $$v = k_{H_2O} \, |H_2O| \, |SH^{\oplus}| \qquad (38)$$

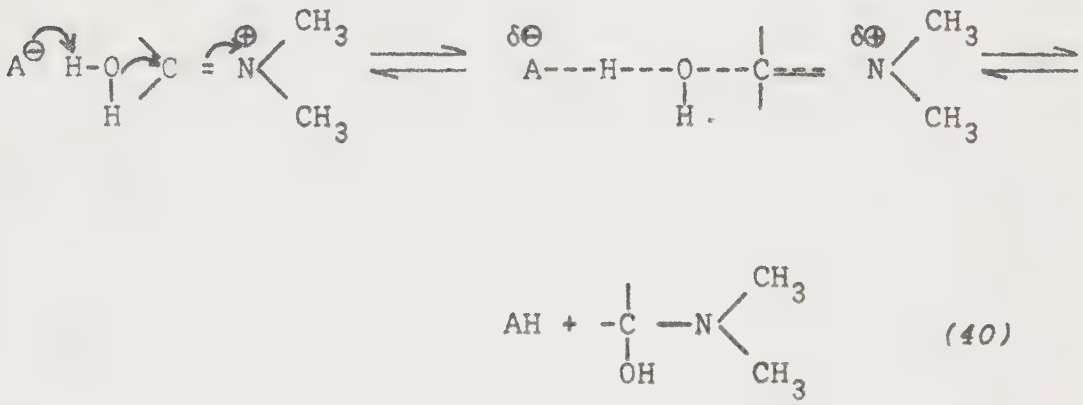
k_{H_2O} peut être alors facilement calculée à partir de la constante de vitesse du 1er ordre observée :

$$k_{obs} = k_{H_2O} \, |H_2O| \qquad (39)$$

Si on applique la corrélation de HAMMETT aux k_{obs} trouvées pour les benzylidènes-diméthyls 1-1 éthylamines (1) on trouve $\rho^{\oplus}_{H_2O} = 1,71$. La valeur élevée de $\rho^{\oplus}_{H_2O}$ montre la "*perméabilité*" de la réaction à l'influence des substituants. Cette valeur est comparable au $\rho_{H_2O} = 2,0$ trouvée par CULBERSTON pour l'hydrolyse des diphénylcétimines totalement protonées (14). KOEHLER, SANDSTROM et CORDES (3) trouvent une constante de réaction légérement plus faible ($\rho^{\oplus}_{H_2O} = 1,1$) pour k_{H_2O} dans la série des cétimines substituées.

Plusieurs auteurs ont montré que, pour cette zone P', l'hydrolyse est nettement accélérée par les catalyseurs basiques. En effet on constate que l'hydrolyse du Benzylidène-diméthyl 1-1 éthylamine est sujette à la catalyse basique générale par l'anion acétate (1) entre pH 4 et 5. Il en est de même de celle de l'ion Benzhydrylidène diméthylammonium $(C_6H_5)_2 C{=}\overset{\oplus}{N} (CH_3)_2$ qui est sensible à la catalyse basique générale par les anions carboxylates (3).

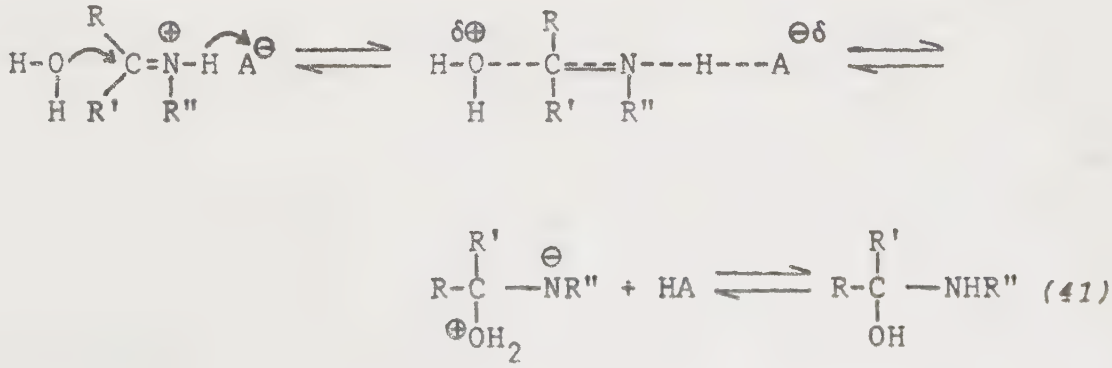
Cet exemple est important car il permet d'écarter une catalyse acide avec transfert du proton à l'atome N puisque l'azote est déjà méthylé. On peut admettre (3) dans ce dernier cas, que la base $A^{\ominus}$ catalyse l'ionisation préalable de l'eau :



(40)

Ce mécanisme de l'action catalytique de $A^{\ominus}$ avait déjà été proposé pour la zone P' par CORDES et JENCKS (1) pour les imines protonées.

Le résultat obtenu sur les sels d'immonium donne un argument de poids à ce mécanisme. SWAIN (15) a proposé une autre possibilité :l'attaque de la base catalyseur $A^{\ominus}$ sur l'hydrogéne de l'imine protonée nettement plus acide que celui de la molécule d'eau :



(41)

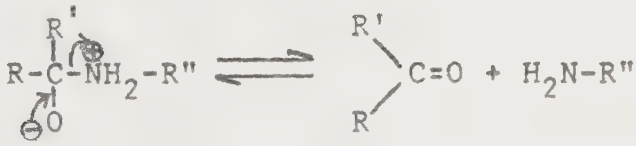
SWAIN base son argumentation, sur la stabilité de l'état de transition par formation d'une liaison hydrogène entre le catalyseur et l'hydrogène le plus acide.

JENCKS (15) appuie le mécanisme qu'il propose en postulant que le catalyseur se combine préférentiellement avec les protons dont l'acidité change le plus au cours de la réaction.

En fait la controverse concernant le mécanisme fin dans la zone de pH où l'étape déterminante est l'action de la molécule d'eau sur l'imine conjuguée ne semble pas définitivement close.

3) Zone (B')

En zone (B') les vitesses d'hydrolyse décroissent avec le pH. On admet que, dans cette zone, l'étape déterminante devient la décomposition de la forme ZWITTERION du carbinolamine (1) (4). En d'autre terme on admet qu'il est nécessaire d'éliminer le proton de l'oxygéne pour obtenir une force d'expulsion suffisante pour éliminer l'amine :



$$R-\overset{R'}{\underset{\ominus O}{C}}-\overset{\oplus}{N}H_2-R'' \rightleftharpoons \begin{matrix} R' \\ R \end{matrix}\!\!>C=O + H_2N-R'' \qquad (42)$$

Or l'élimination du proton porté par l'oxygéne devient de plus en plus difficile lorsque le pH diminue.

HINE et COL. (4) ont discuté très récemment l'évolution de la courbe dans cette région pour le cas particulier du N- isobutylidéneméthylamine. L'ensemble du processus admis par ces auteurs tient compte des différentes possibilités d'équilibres acido-basiques des réactifs et des intermédiaires :

$$RCH = \overset{\oplus}{N}HMe \rightleftharpoons H^{\oplus} + RCH = NMe \qquad (43)$$

$$RCH = \overset{\oplus}{N}HMe + H_2O \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} H^{\oplus} + \underset{OH}{\underset{|}{RCH}}-NHMe \qquad (44)$$

$$RCH = \overset{\oplus}{N}HMe + OH^{\ominus} \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} \underset{\underset{OH}{|}}{RCH}-NHMe \qquad (45)$$

$$\underset{\underset{OH}{|}}{RCH}-\overset{\oplus}{N}H_2Me \rightleftharpoons \overset{\oplus}{H} + \underset{\underset{OH}{|}}{RCH}-NH\ Me \qquad (46)$$

$$\underset{\underset{OH}{|}}{RCH}-\overset{\oplus}{N}H_2Me \rightleftharpoons \overset{\oplus}{H} + \underset{\underset{\ominus O}{|}}{RCH}-\overset{\oplus}{N}H_2Me \qquad (47)$$

$$R-\underset{\underset{O^{\ominus}}{|}}{CH}-\overset{\oplus}{N}H_2Me \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} RCHO + MeNH_2 \qquad (48)$$

En dessous de pH4 l'étape déterminante est la décomposition du ZWITTERION (48). Dans cette zone l'imine et le carbinolamine existent en quasi-totalité sous forme protonée :

$$(RCH = \overset{\oplus}{N}HMe \text{ et } \underset{\underset{OH}{|}}{RCH}-\overset{\oplus}{N}H_2Me) \quad \textit{équations (43) et (46)}$$

Ces entités sont donc invariantes avec le pH. Par contre dans cette zone le pH peut agir sur l'équilibre qui régle la quantité du ZWITTERION apparaissant dans l'étape déterminante(48).

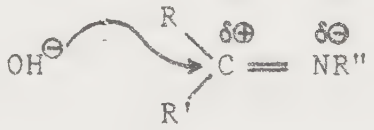
Au delà de pH4 par contre l'accroissement de la formation du ZWITTERION à partir de l'ion iminium, par l'intermédiaire du carbinolamine protoné(formation dont la vitesse est indépendante du pH) devient lente par rapport à l'hétérolyse du ZWITTERION.

A partir de ce moment l'étape déterminante devient l'hydratation de l'ion iminium (*équation 44*) et on retrouve la zone P' discutée antérieurement. On trouvera dans l'article de HINE et COL. (4) la mise en équation cinétique détaillée.

III - ZONE B

Certaines données de la littérature indiquent enfin que la courbe log k_{obs} = f(pH) peut croître à nouveau au delà du palier P(zone B). Cette zone n'a été observée à ce jour que pour les bases de SCHIFF du type ArCH = NA'r (Ar et Ar' restes aromatiques) et au delà de pH10.

Dans cette zone la vitesse d'hydrolyse est directement proportionnelle à la concentration en ions hydroxyles (5) (6). Ce résultat suggère que l'étape déterminante dans cette zone est l'attaque de l'ion $OH^{\ominus}$ sur la forme base :



Il apparait donc que dans certains cas tout au moins, le carbone de l'imine est suffisamment réactif pour subir une attaque nucléophile sans activation préalable par protonation de l'azote voisin.

L'un des objectifs essentiel de notre travail a été la recherche de structures modèles pour atteindre une portion aussi large que possible de cette zone B. On peut en effet se demander si dans certains cas il n'est pas possible de reculer le début de cette zone B vers pH7.

Nous verrons que l'introduction de paramètres chimiques appropriés sur Ar ou Ar' n'est pas suffisant pour réaliser cet objectif. Par contre nous avons réussi à trouver un exemple où la morphologie de la courbe log k_{obs}=f(pH) est quasi symétrique rapport à pH7 pour certaines bases de SCHIFF dérivées de pyridines quaternisées.

Avant de rapporter nos propres résultats nous discuterons rapidement des données connues propres aux bases du type Ar-CH=N-Ar'.

IV - ETUDE PARTICULIERE DES BASES DU TYPE Ar-CH=N-Ar'

Morphologie générale des courbes log k_{obs}= f(pH)

La courbe (b) (Fig.1) donne l'allure générale des quelques courbes signalées dans la littérature (5) (6) (7) (8) (9) (10). L'hydrolyse du composé le plus simple $C_6H_5CH=NC_6H_5$ a fait l'objet de deux études : celle de KASTENING et COL. (5) qui ont étudié l'hydrolyse de ce composé dans la zone de pH 5-14 et celle de A.V. WILLI (8) faite entre pH5 et 10,5. REEVES(9) a étudié pour sa part, l'hydrolyse du p-$(CH_3)_3\overset{\oplus}{N}$- C_6H_4-CH=N-C_6H_4-(OH)-p entre pH=1 et pH=11,5. Le choix de cette structure particulière soluble dans l'eau à tous les pH lui a permis de s'affranchir du solvant d'apport alcoolique pour solubiliser le substrat organique. Enfin une étude complète de l'hydrolyse du p-Cl $C_6H_4CH=NC_6H_5$ entre pH 5,10 et 14 d'une part , et en milieu très concentré en acide sulfurique (7 à 11M) a été faite par CORDES ET JENCKS (6). La courbe (b), représente la courbe de réactivité de ce dernier composé.Contrairement aux bases dérivées d'amines aliphatiques dont les courbes de réactivité ont pu être atteintes expérimentalement dans tout le domaine de pH on ne peut atteindre pour les

bases dérivées d'amines aromatiques qu'une région comprise entre pH5 et 14.

L'interprétation de la morphologie de la courbe log k_{obs}=f(pH) appelle quelques remarques supplémentaires :

Les zones P et A s'interprêtent selon les hypothèses qui ont été discutées pour la morphologie (a).

Le profil en pointillé de la courbe (b) a été calculé à partir des constantes de vitesse et d'équilibre de formation de

$$p\text{-}ClC_6H_4CHNC_6H_5$$

et du pKa de la forme protonée de cette imine (6). Plusieurs auteurs (6) (8) (9) ont observé un point d'inflexion dans la zone voisine de pH5. Cet accident est attribuable à un changement d'étape déterminante. Dans ce cas, le maximum ne correspont plus à la vitesse d'attaque par l'eau de la base de SCHIFF protonée (15) La présence (ou l'absence) de cette inflexion dépend en définitive des valeurs relatives des divers paramétres qui interviennent dans la formule générale de la constante de vitesse k_{obs} pour le mécanisme global d'hydrolyse des bases de SCHIFF diaryliques (9).

La seule étude faite en milieu très concentré en acide sulfurique (Ho<0 ; 7M à 11M H_2SO_4) concerne également la base chlorée $pClC_6H_4CH{=}NC_6H_5$ (6). Pour cette base la vitesse devient suffisamment lente dans la zone considérée pour être mesurable.

Dans cette zone (Ho) log k_{obs} décroît linéairement avec Ho. On admet que l'étape déterminante correspondante est la décomposition de l'intermédiaire cationique selon :

(49)

Mais la décroissance de la vitesse d'hydrolyse n'est plus

attribuée à la décroissance de la concentration en forme ZWITTERION du carbinolamine comme c'était le cas pour les bases dérivées d'amines aliphatiques dans la zone B'. Cette décroissance est dûe à une variation de l'activité de l'eau qui agit à la fois comme agent nucléophile et comme catalyseur pour extraire le proton de -OH pendant le processus de décomposition du carbinolamine protoné (6). Un tel comportement est caractéristique du transfert de proton par l'intermédiaire de l'eau. Avec l'accroissement de l'acidité, ce transfert devient de plus en plus difficile et la vitesse d'hydrolyse décroît.

V - EXPRESSIONS MATHEMATIQUES DE LA CONSTANTE DE VITESSE OBSERVEE

1°) *Hydrolyse des bases de SCHIFF dérivées d'amines aliphatiques.*

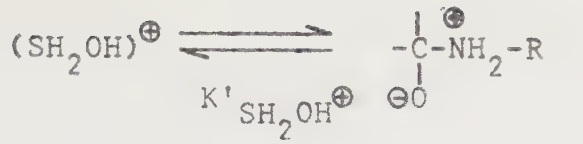
Le schéma réactionnel qui décrit le mieux l'hydrolyse de ce type de composé dans tout le domaine de pH est celui proposé par HINE et COL. (4) :

$$SH^{\oplus} \underset{}{\overset{K_{SH^{\oplus}}}{\rightleftharpoons}} S + H^{\oplus} \qquad (50)$$

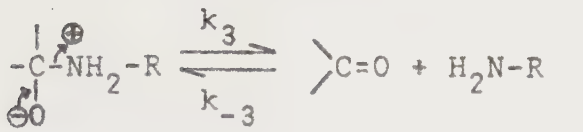
$$SH^{\oplus} + H_2O \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} SHOH + H^{\oplus} \qquad (51)$$

$$SH^{\oplus} + OH^{\ominus} \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} SHOH \qquad (52)$$

$$(SH_2OH)^{\oplus} \underset{K_{SH_2OH^{\oplus}}}{\rightleftharpoons} SHOH + H^{\oplus} \qquad (53)$$



$$(SH_2OH)^{\oplus} \underset{K'_{SH_2OH^{\oplus}}}{\rightleftharpoons} -\overset{|}{\underset{\ominus O}{\underset{|}{C}}}-\overset{\oplus}{N}H_2-R + H^{\oplus} \qquad (54)$$



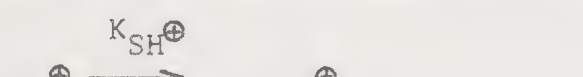
$$-\overset{|}{\underset{\ominus O}{\underset{|}{C}}}-\overset{\oplus}{N}H_2-R \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} \rangle C=O + H_2N-R \qquad (55)$$

En admettant que les différents équilibres où intervient un transfert de proton sont établis rapidement et que le principe de l'état stationnaire peut être appliqué au carbinolamine libre SHOH et protoné $SH_2OH^{\oplus}$ et au ZWITTERION, on trouve l'expression générale suivante :

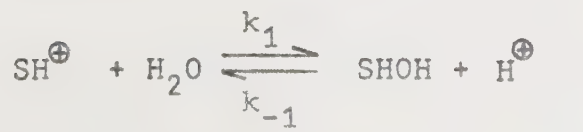
$$k_{obs} = \frac{k_3\, K'_{SH_2OH^{\oplus}} \left[k_1 |H^{\oplus}| + k_2\, K_{H_2O}\right]}{\left[|H^{\oplus}| + K_{SH^{\oplus}}\right] \cdot \left[k_{-1} K_{SH_2OH^{\oplus}}\, |H^{\oplus}| + k_{-2} K_{SH_2OH^{\oplus}} + k_3 K'_{SH_2OH^{\oplus}}\right]} \qquad (56)$$

2°) *Hydrolyse des bases de SCHIFF dérivées d'amines aromatiques*

Le mécanisme réactionnel le plus général proposé pour les bases aromatiques diffère sensiblement du précédent (15) :



$$SH^{\oplus} \underset{}{\overset{K_{SH^{\oplus}}}{\rightleftharpoons}} S + H^{\oplus} \qquad (57)$$



$$SH^{\oplus} + H_2O \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} SHOH + H^{\oplus} \qquad (58)$$

$$SH^{\oplus} + OH^{\ominus} \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} SHOH \qquad (59)$$

$$SH_2OH^{\oplus} \overset{K_{SH_2OH^{\oplus}}}{\rightleftharpoons} SHOH + H^{\oplus} \qquad (60)$$

$$SHOH \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} \text{Produits} \qquad (61)$$

$$SH_2OH^{\oplus} \underset{k_{-4}}{\overset{k_4}{\rightleftharpoons}} \text{Produits} + H^{\oplus} \qquad (62)$$

En appliquant le principe de l'état stationnaire (9) à $|SHOH|$ total$=|SHOH|+|SH_2OH^{\oplus}|$ et en remarquant que $|S|$total$=|S|+|SH^{\oplus}|$ on obtient pour k_{obs} :

$$k_{obs} = \frac{|H^{\oplus}|}{|H^{\oplus}|+K_{SH^{\oplus}}} \; \frac{k_2k_3K_{SH^{\oplus}}/|H^{\oplus}|+k_1k_3+k_2k_4K_{SH^{\oplus}}/K_{SH_2OH^{\oplus}}+k_1k_4|H^{\oplus}|/K_{SH_2OH^{\oplus}}}{k_{-2}+k_3+\left[k_{-1}+k_4/K_{SH_2OH^{\oplus}}\right]|H^{\oplus}|} \qquad (63)$$

Cette expression est de la forme :

$$k_{obs} = \frac{A + B\,|H^{\oplus}| + C\,|H^{\oplus}|^2}{D + E\,|H^{\oplus}| + F\,|H^{\oplus}|^2} \qquad (64)$$

En milieu très acide seuls les termes en $|H^{\oplus}|^2$ sont importants et on a approximativement $k_{obs} \simeq C/F$.

En milieu suffisamment basique les termes en $|H^{\oplus}|$ et en $|H^{\oplus}|^2$ sont négligeables et $k_{obs} \simeq A/D$.

Aux acidités intermédiaires, ou plus précisément dans la zone où k_{obs} varie linéairement avec le pH (zone A) les termes importants sont soit $B|H^{\oplus}| / D$ soit $C|H^{\oplus}|^2 / E|H^{\oplus}|$

La pente de la droite expérimentale en zone A sera donc soit B/D soit C/E. REEVES a indiqué d'autre part qu'il était possible d'observer une inflexion dans la courbe $\log k_{obs} = f(pH)$ pour certaines valeurs relatives appropriées des paramètres.

On remarquera que l'équation générale ci-dessus n'englobe pas la zone B.

Il nous apparait donc à nouveau indispensable de tenter d'atteindre expérimentalement cette zone en recherchant des structures convenables.

BIBLIOGRAPHIE

(1) E.H. CORDES et W.P. JENCKS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, 85, 2843.

(2) W. BRUYNEEL, J.J. CHARETTE et E. de HOFFMANN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, 88, 3808.

(3) K. KOEHLER, W.A. SANDSTROM et E.H. CORDES, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, 86, 2413.

(4) J. HINE, J.C. CRAIG, Jr., J.G. UNDERWOOD et F.A. VIA, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, 92, 5194.

(5) B. KASTENING, L. HOLLECK et G.A. MELKONIAN, *Z. Elektrochem.*, 1956, 60, 130.

(6) E.H. CORDES et W.P. JENCKS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, 84, 832

(7) R.L. REEVES et W.P. SMITH, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, 85, 724

(8) A.V. WILLI, *Helv. Chim. Acta*, 1956, 39, 1193.

(9) R.L. REEVES, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, 84, 3332.

(10) R.L. REEVES, *J. Org. Chem.*, 1965, 30, 3129.

(11) M.T.A. BEHME et E.H. CORDES, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, 87, 260.

(12) K.G. VAN SENDEN et C. KÖNINGSBERGER, *Tetrahedron*, 1966, 22, 1301.

(13) J.C. JNNGERS et Col. *Cinétique Chimique Appliquée, Technip.* p. 297 et suivantes (1958).

(14) J.B. CULBERSTON, *J. Am. Chem.Soc.*, 1951, 73, 4818.

(15) S. PATAI, *The Chemistry of the Carbon-Nitrogen double bond, Interscience Publishers*, p. 465 et suivantes (1970).

CHAPITRE II

MESURES CINETIQUES

I- INTRODUCTION

L'analyse polarographique, au même titre que les autres méthodes d'analyse physico-chimiques, peut être utilisée comme un instrument de dosage pour suivre l'évolution d'un système réactionnel (1)(2).

Cette technique a été utilisée fréquemment en cinétique organique (3)(4)(5). En particulier KASTENING et Col. (6) ont utilisé l'analyse polarographique pour suivre la réaction d'hydrolyse et la réaction de formation de la N-Benzylidéne-aniline. Mais la plupart des travaux concernant la cinétique d'hydrolyse des bases de SCHIFF utilisent l'analyse spectroscopique (7)(8)(9)(10)(11)(12)(13)(14)(15)(16)(17)(18)(19)(20). Pour des raisons de commodités expérimentales nous avons essentiellement utilisé la méthode polarographique mais dans certains cas nous avons vérifié nos résultats cinétiques par des mesures spectroscopiques.

II- APPAREILLAGES ET SOLUTIONS UTILISEES:

a/ Appareillages :

1- Les cellules à cinétique

Nous avons utilisé les cellules polarographiques à double parois CPR-TACUSSEL avec couvercle à 5 tubulures rodées. Les 5 tubulures permettent d'adapter :

- une électrode au calomel saturé TACUSSEL type Cu.

- un capillaire
- un tube à dégazage
- un thermomètre
- une burette à fermeture rodée dans laquelle plonge un tube permettant un dégazage séparé de la solution méthanolique de base de SCHIFF avant mélange.

Les détails du montage utilisé sont donnés sur le schéma 1

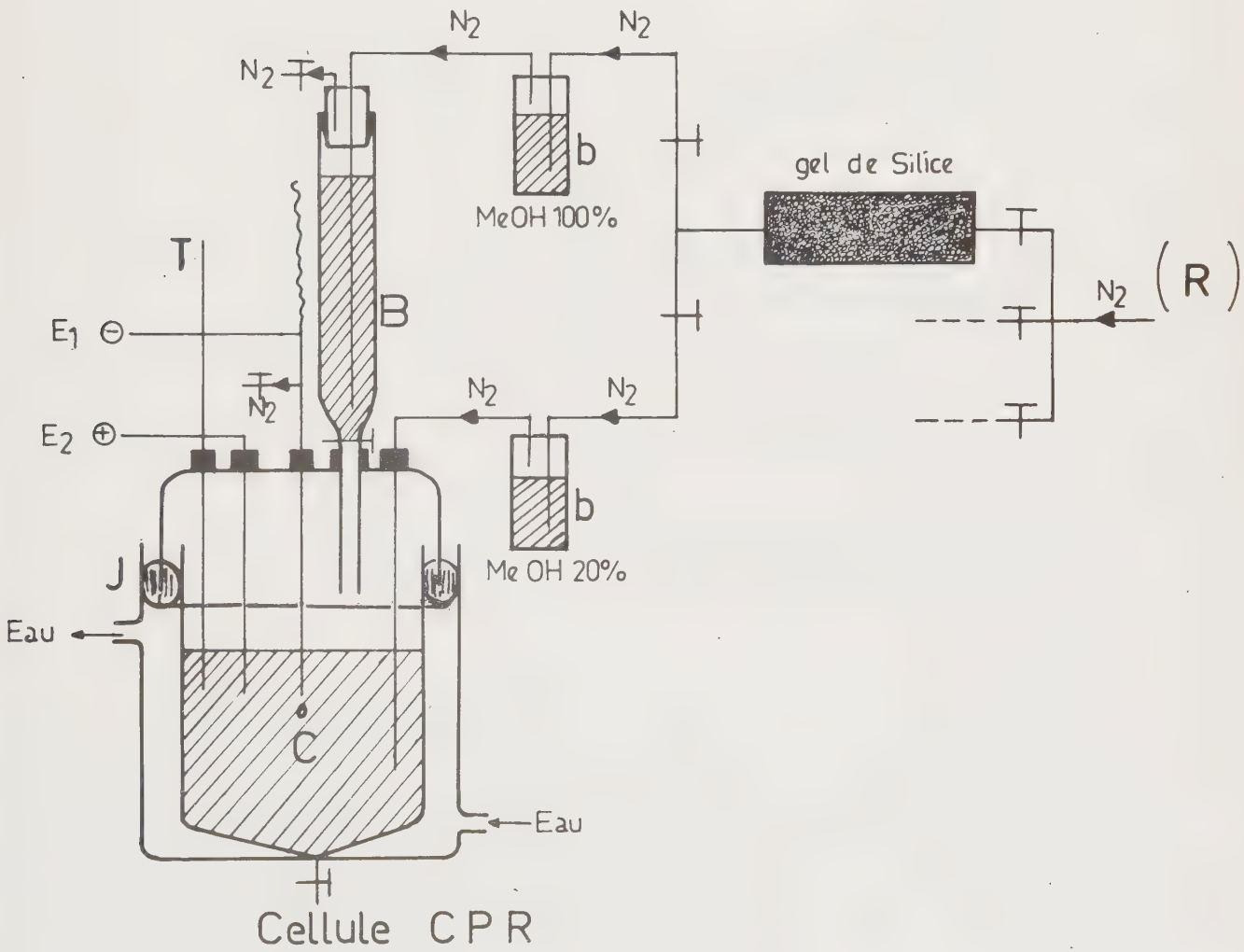


Fig. 1 Schéma de montage de la cellule CPR.
Légende : B : burette (7cm3) ; C : cellule ; E_1 : électrode à goutte de mercure ; E_2 : électrode au calomel saturé ; J : joint à mercure ; b : barbotteur ; I : thermomètre.

Nous avons utilisé trois cellules (A),(B) et (C). Les caractéristiques des capillaires de ces trois cellules sont indiquées au tableau 1.

TABLEAU -1-

Caractéristiques des capillaires

Cellules	H (cm)	m (mg/sec.)	τ (sec.)	$m^{2/3}\ \tau^{1/6}$
(A)	49,7	2,01	3,8	2,0
	37	4,06	2,9	3,1
(B)	35,6	2,72	3,2	2,4
(C)	36,9	3,48	3,3	2,8

H : hauteur de la colonne de mercure

m : débit du capillaire

τ : temps de chute des gouttes de mercure dans l'eau distillée à 30°C en circuit ouvert.

2- *Appareils électriques*

Les polarogrammes ont été enregistrés sur un polarographe TACUSSEL type PRG-2 constitué par trois éléments essentiels :

- un potentiostat PRT 20-2
- une unité d'adaptation du type UAP 1
- un enregistreur potentiométrique EPL 1.

La mesure du temps est faite sur un chronomètre électronique TACUSSEL CE4

Deux types de pH-mètres ont été utilisés :

- pH mètre Radiometer 4 d.
- pH mètre TACUSSEL TS/60N.

b/ Les solutions

Le mélange réactionnel M contient, outre la base de SCHIFF, le tampon en solution hydrométhanolique, un sel de fond (KCl) et un suppresseur des pics polarographiques (gélatine).

Pour permettre une exploration cinétique dans tout le domaine des pH nous avons utilisé les tampons BRITTON et ROBINSON (21) qui autorisent une gamme très étendue de pH (pH 1,81 à 11, 98).

Les composants de ces tampons sont totalement inactifs à l'électrode à goutte de mercure et ne s'adsorbent pas sur elle

Pour les mesures faites à pH<1,81 et à pH>12 nous avons utilisé respectivement l'acide chlorhydrique et la soude.

Le milieu réactionnel "M" est obtenu par mélange des trois solutions suivantes :

1- Solution tampon "BR" (BRITTON-ROBINSON)

100 cm^3 de solution du mélange d'acides contenant 0,08 M/l de H_3PO_4, 0,08 N H_3BO_3 et 0,08 N de CH_3COOH, sont partiellement neutralisés avec X cm^3 d'une solution de soude 0,4 N pour obtenir le pH voulu (21).

2- Solution "électrolyte support" (ES)

Cette solution contient :

KCl : 0,2 M/l

gélatine : 0,02% en poids

CH_3OH : 44,44% en volume.

3- Solution méthanolique "B" de base de SCHIFF

La base est dissoute dans le méthanol anhydre à la concentration C'_o=10 C_o M/l (C_o concentration initiale de la base dans M).

Le méthanol anhydre est obtenu en distillant l'alcool méthylique "Pour analyses" sur du méthylate de magnésium obtenu préalablemen

à partir de Mg et d'alcool en présence d'iode (22).

Les concentrations utilisées ont été généralement $C'_o=10^{-3}$ M/l (10^{-2}M/l pour les bases $XC_6H_4CH=NC_6H_5$ et $0,5.10^{-2}$M/l pour $pNMe_2C_6H_4CH=NC_6H_5$).

La solution B est conservée au réfrigérateur et dans certains cas fraîchement préparée au début de l'essai cinétique.

III- TECHNIQUE DE MESURE

a/ Préparation du mélange réactionnel M

On verse dans la cellule 27 cm^3 de la solution BR de pH convenable et 27 cm^3 de la solution ES.

Dans la burette "B" on verse 6 cm^3 de la solution méthanolique de base de SCHIFF de concentration C'_o M/l.

Les deux solutions sont ensuite dégazées séparemment à l'azote R.

Une fois le dégazage terminé on amène la température de la cellule à 30° puis on mélange les deux solutions . La composition du mélange réactionnel M obtenu est alors :

- $C_o=10^{-4}$ M/l (ou 10^{-3} dans le cas des bases $XC_6H_4CH=NC_6H_5$) concentration initiale de la base de SCHIFF.
- $MeOH^*$ 30% en volume.
- KCl 0,09 M/l
- gélatine 0,009% en poids

Les concentrations des formes ioniques dérivées de l'imine S ($SH^{\oplus}$, $SH_2OH^{\oplus}$ etc..) qui interviennent dans le mécanisme de l'hydrolyse sont toutes inférieures à 10^{-4} M/l. Ces concentrations sont donc nettement plus faibles que la concentration du sel de fond (KCl0,09M/l) et que celle des constituants du tampon.

On peut considérer les coefficients d'activité de ces entités comme pratiquement invariants (23) en cours d'hydrolyse et lorsqu'on passe d'un essai cinétique à un autre.

$_6$CH=N-anaphtyl et C_6H_5CH=N-anaphtyl peu solubles, ont nécessité un élange réactionnel à 40% en MeOH.

Il y a lieu de considérer enfin l'effet de la force ionique μ sur la constante de vitesse d'hydrolyse k_{obs}.

Un calcul approché permet d'obtenir la force ionique des solutions aqueuses de tampons BR à 25°C. Elle est portée en fonction du pH de ces solutions sur le graphe 2.

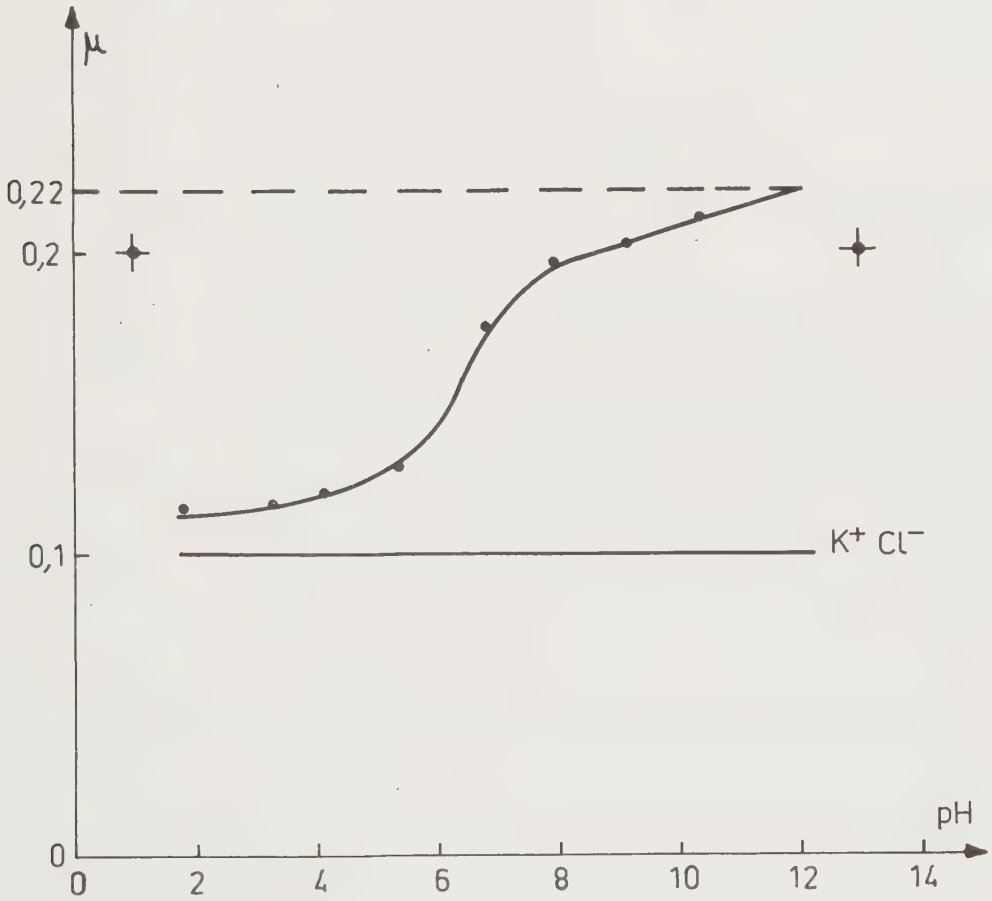


Fig. 2 Evolution avec le pH de la force ionique μ, des tampons BRITTON-ROBINSON en présence de KCl 0,1 M/l en milieu aqueux à 25°C. : milieu HClN/10 (ou NaOH N/10)+KCl 0,1 M/l.

On peut admettre en première approximation que la force ionique de nos mélanges réactionnels varie de façon comparable avec le pH. On remarquera alors que toutes les bases de SCHIFF étudiées, à l'exception de la base FcCH=N-α-thiényl, du dérivé $\alpha\text{-}CH_3\overset{\oplus}{N}C_5H_4CH{=}NC_6H_5\ I^{\ominus}$ et des sels immoniums, ont leurs courbes $\log k_{obs}=f(pH)$ dans un domaine de pH où justement la force ionique varie peu avec le pH ($0{,}18<\mu<0{,}22$).

Pour montrer l'impact de la variation de μ sur k_{obs}, nous avons choisi la base FcN=CH-α-thiényl dont l'hydrolyse a été suivie à force ionique constante μ=0,22 (égale à celle du tampon BR dont le pH est le plus élevé : pH 11,98) aux pH 6,15 et 8,41.

Les résultats reportés au tableau 2 montrent que si en milieu acide k_{obs} augmente notablement (+ 27%), en milieu alcalin elle reste pratiquement **inchangée (-5%).**

TABLEAU -2-

pH	6,15		8,41	
μ	0,15	0,22	0,20	0,22
k_{obs} (mn^{-1})	$1,9.10^{-2}$	$2,5.10^{-2}$	$5,9.10^{-4}$	$5,6.10^{-4}$
$\log k_{obs}$	-1,731	-1,602	-3,23	-3,25

b/ Contrôle de la température et du temps

Le dosage polarographique (ou ampérométrique pour les cinétiques rapides) peut commencer ? à 3 secondes* environ après homogénérisation du mélange M par passage d'un courant d'azote.

L'essai cinétique est ensuite suivi sous atmosphère d'azote.

La température du mélange réactionnel M est maintenue à 30 ± 0,1°C avec un thermostat à circulation d'eau, thermomix II.

Il est tenu compte de ce temps de mélange dans le calcul de la constante k_{obs} relative aux cinétiques rapides.

c/ Types de dosages

1) Cinétiques lentes

Des polarogrammes complets sont enregistrés à des intervalles de temps compatibles avec la vitesse de la réaction. Les figures 3 et 4 donnent deux exemples d'évolution du polarogramme en fonction du temps.

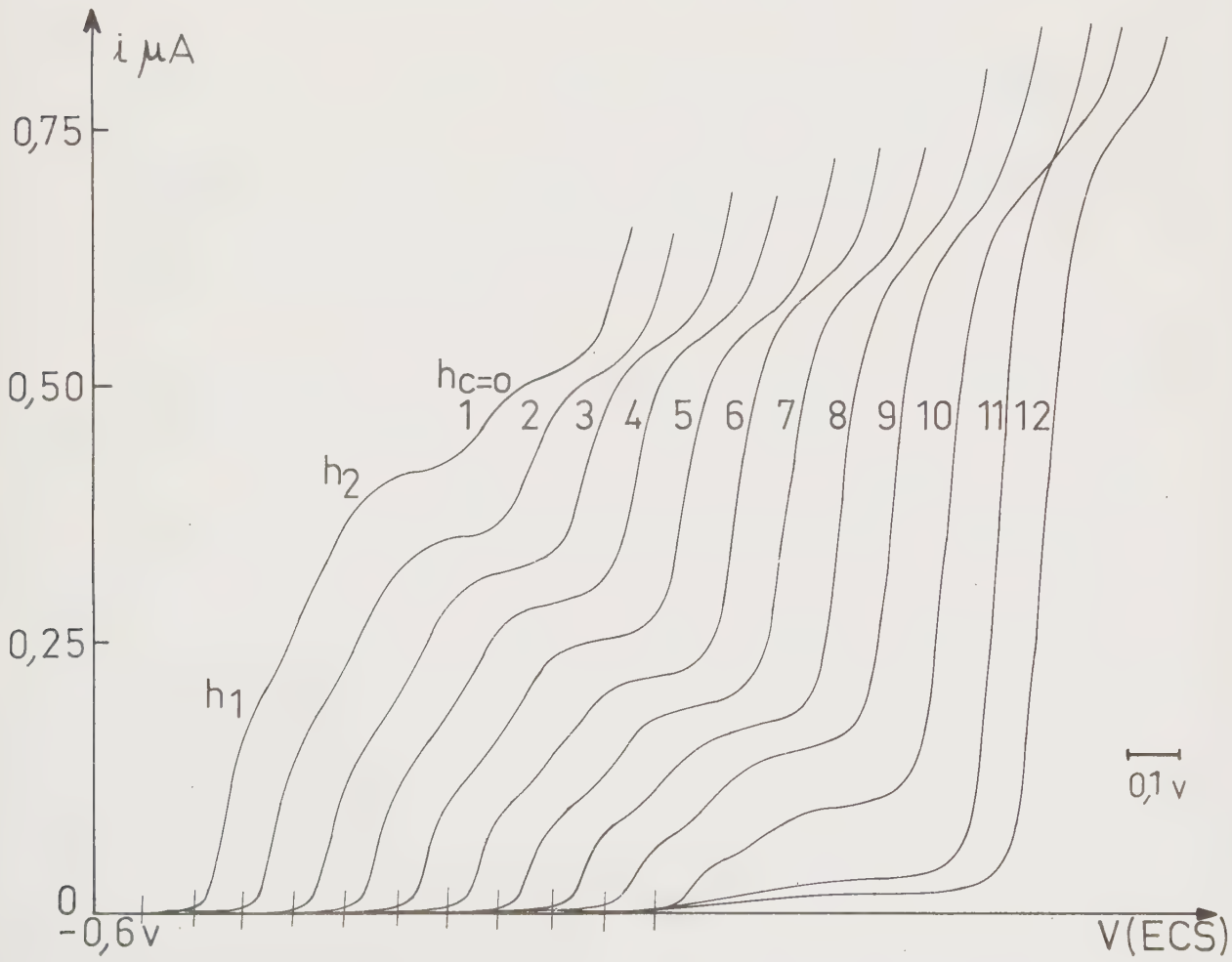


Fig. 3 Evolution au cours du temps des polarogrammes d'une solution de $Cr(CO)_3C_6H_5N{=}CHC_6H_5$: $C_o=10^{-4}$M/l ; 30% MeOH ; KClO,09M/l ; gelatine 0,009% ; pH 7,74 ; T=30°C ; cellule CPR (C).
Temps au palier h_2 : 1 : 2,5 mn ; 2 : 5,5 ; 3 : 10,5 ; 4 : 15,5 5 : 20,5 ; 6 : 29,5 ; 7 : 35,5 ; 8 : 45,5 ; 9 : 55,5 ; 10:80,5 ; 11 : 193,5 ; 12 :367,5.

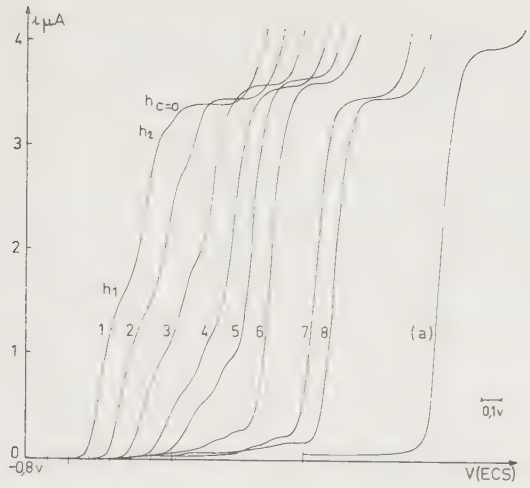


Fig. 4 Evolution au cours du temps des polarogrammes d'une solution de p-$MeOC_6H_4N=CHC_6H_5$: $C_o=5.10^{-4}M/l$; 30% MeOH ; KCl 0,09M/l ; gélatine 0,009% ; pH 9,80 ; T=30°C ; cellule CPR (B).
temps au palier h_2: 1 : 2,5 mn ; 2 : 22 ; 3 : 64 ; 4 : 127 ; 5:167 ; 6:432 ; 7:436,5 ; 8 : 1187.
(a) : polarogramme d'une solution d'aldéhyde pur dans les mêmes conditions ($C=5.10^{-4}M/l$).

Elles ont été suivies en général jusqu'à des pourcentages d'hydrolyse de l'ordre de 80 à 90 % (figure 5).

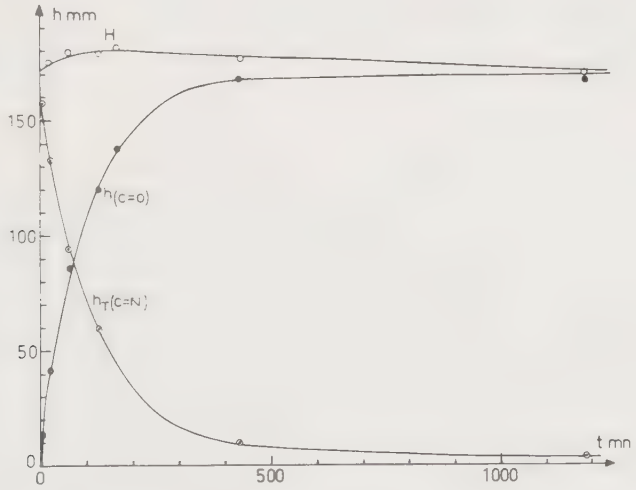


Fig. 5 Evolution au cours du temps, des hauteurs de vague de l'exemple de la figure 4 :
$h_{T(C=N)}=h_1+h_2$: hauteur de la double vague de l'imine
$h_{(C=O)}$= hauteur de la vague de l'aldéhyde benzoique apparu au cours de l'hydrolyse de l'imine.
$H=h_{T(C=N)}+h_{(C=O)}$: hauteur totale.

2) *Cinétiques rapides*

Pour les cinétiques rapides il est impossible d'enregistrer la totalité du polarogramme et nous avons utilisé la méthode ampérométrique.

On se place alors à un potentiel constant choisi sur le palier de la vague de réduction du groupe C=N de l'imine. On enregistre directement la courbe $h_{C=N}=f(t)$. La courbe précédente est corrigée du courant résiduel ($h_{résiduel}$) : en réalisant un essai en l'absence de la base de SCHIFF..

La vitesse maximum du déroulement du papier est de 10mm/sec. L'appareillage utilisé exclut donc l'étude de cinétique dont les temps de demi-réaction sont inférieurs à la seconde.

D'autre part l'enregistrement ne peut commencer qu'après les 2 à 3 secondes nécessaires à la réalisation du mélange M, Il n'est donc pas possible de suivre par cette méthode les cinétiques dont les temps de demi réaction sont inférieurs à 4 ou 5 secondes.

d/ Mesure du pH

La mesure du pH du mélange réactionnel M est faite à 30°C au début et à la fin de la cinétique avec un pH-mètre étalonné à la même température. L'écart entre les deux mesures ne dépasse pas 0,05 pH.

IV- CALCUL DES CONSTANTES DE VITESSE

a/ Justification de la méthode analytique utilisée.

En général la cinétique des réactions que nous avons étudiées évoluent selon un processus du premier ordre par rapport au substrat. Les constantes de vitesse correspondantes (k_{obs} mn^{-1}) sont déterminées à partir de la pente des droites log h=f(t) (h:hauteur de la vague polarographique proportionnelle à la concentration de la base de SCHIFF).

Le polarogramme enregistré à l'instant t, donne les concentrations respectives en imine et en aldéhyde. La double vague (graphes 3 et 4) (ou la vague unique dans certains cas) de réduction de C=N apparait toujours à des potentiels plus positifs que celle de l'aldéhyde (24)(25).

Dans le cas où l'imine est réduite en deux vagues (h_1 et h_2) on accède à la constante d'hydrolyse ($k_{obs}mn^{-1}$) en utilisant indifféremment h_1, h_2 ou la somme des deux $h_T = h_1+h_2$.

Nous avons pris soin de vérifier que la hauteur h_T de la double vague (ou de la vague unique) de réduction du groupe C=N est bien proportionnelle à la concentration de la base de SCHIFF.

Cette vérification a été faite sur le dérivé $pMeOC_6H_4N=CHC_6H_5$ On réalise plusieurs essais cinétiques au même pH 9,80 avec des concentrations initiales C_o différentes en base. Le graphe 6 montre que le courant i_d^o correspondant à h_o^T (hauteur de la double vague de réduction du groupe C=N extrapolée à l'instant zéro pour éliminer le phénomène cinétique) est bien proportionnel à la concentration initiale C_o de la base.

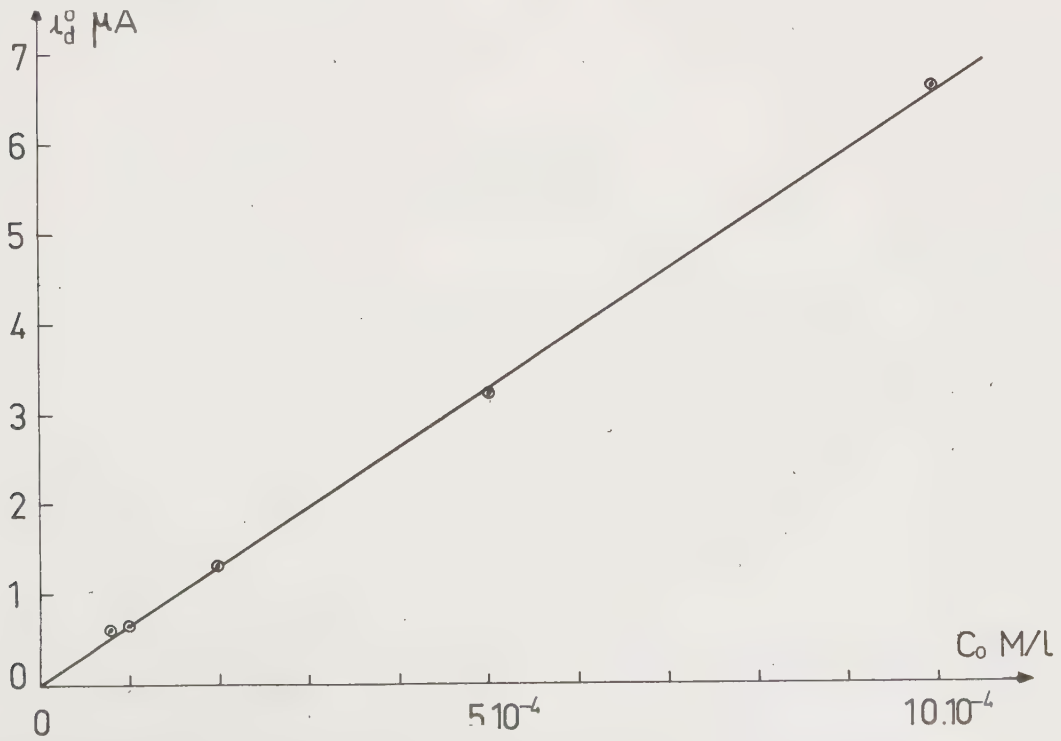


Fig. 6 Courant de diffusion initial i_d^o(correspondant à $h^o_{T(C=N)}=h_1+h_2$ de $p\text{-}MeOC_6H_4N=CHC_6H_5$) en fonction de la concentration initiale de l'imine 30% MeOH ; KCl 0,09 M/l ; gelatine 0,09% : pH=9,80 T=30°C ; cellule CPR (B).

L'expérience montre que dans tous les cas la vague de la base de SCHIFF disparait complètement au bout d'un temps suffisamment long. Ceci suggère que la réaction est totale dans les conditions opératoires utilisées. Nous avons toutefois voulu vérifier cette conclusion en analysant la vague de l'aldéhyde en fin de réaction.

Cet essai a été fait sur la base p-$MeOC_6H_4N{=}CHC_6H_5$.

Cette base est hydrolysée à pH 9,80 pour différentes concentrations initiales et l'on mesure la hauteur de la vague de l'aldéhyde apparaissant dans la solution au bout d'un temps suffisamment long.

Si la réaction est totale la concentration analytique obtenue pour l'aldéhyde doit être identique à celle trouvée dans une solution d'aldéhyde de même concentration molaire que celle utilisée pour la base de SCHIFF.

Le tableau 3 indique les valeurs des courants de diffusion obtenues 1) pour la vague de l'aldéhyde en fin de réaction d'hydrolyse (i_d^∞) 2) pour une solution d'aldéhyde de même concentration molaire que celle utilisée pour la base de SCHIFF soumise à l'hydrolyse (id) et 3) le rapport i_d^∞ / id.

TABLEAU -3-

$C_o x10^4$ M/l	i_d^∞(µA)	i_d(µA)	i_d^∞/i_d
1	0,773	0,823	95%
10	6,730	7,350	97%

L'écart à 100 % observé pour i_d^∞/i_d ne dépasse pas les erreurs expérimentales.

b/ Analyse des graphes logh=f(t)

1) Détermination graphique de $k_{obs}(mn^{-1})$ et anomalies constatées.

La pente ($k_{obs}/2,3$) des droites $\log h = \log h_o - \frac{k_{obs}}{2,3}.t$, donne $k_{obs}(mn^{-1})$. h_o et h sont les hauteurs de la double vague (ou de la vague unique) de réduction de la base de SCHIFF respectivement aux temps zéro et t. Toutefois les composés portant un noyau pyridinique méthylé montrent une anomalie de la courbe logh=f(t) au début de l'hydrolyse . Dans les conditions expérimentales utilisées (dissolution préalable de la base de SCHIFF dans le méthanol puis mélange de cette solution avec la solution hydrométhanolique tamponnée) logh commence par croître jusqu'à un maximum. Cette grandeur décroît ensuite linéairement avec le temps.

Nous donnons un exemple de cette anomalie pour le composé (figure 7) α-$CH_3\overset{\oplus}{N}C_5H_4CH{=}NC_6H_5$, $I^{\ominus}$.

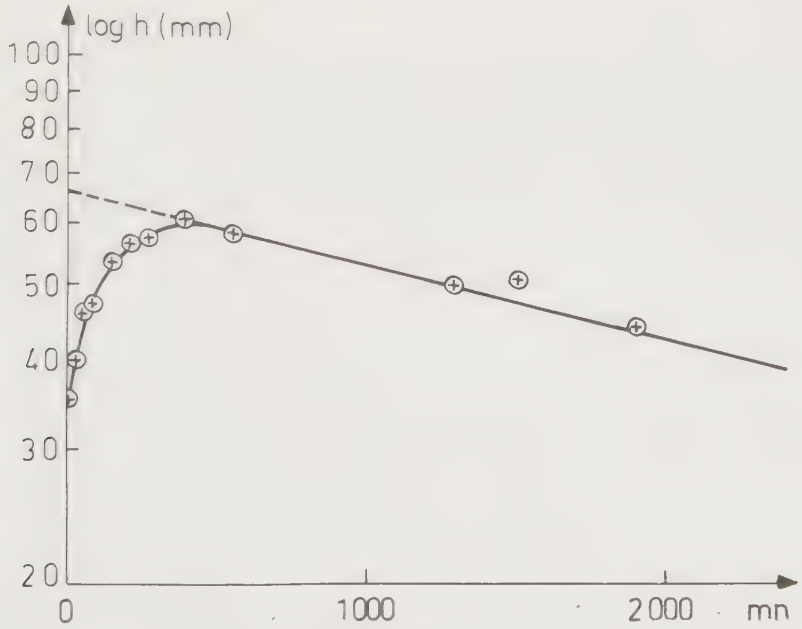
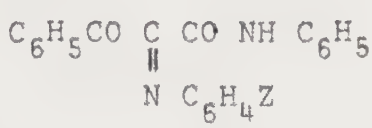


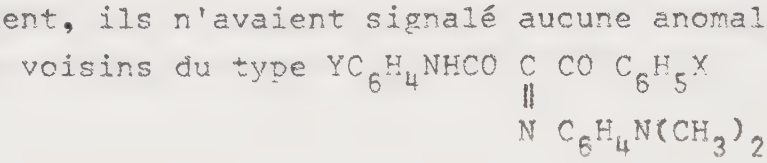
Fig. 7 Exemple d'anomalie de la courbe $\log h_{C=N}=f(t)$.
α-$CH_3\overset{\oplus}{N}C_5H_4CH{=}NC_6H_5$, $I^{\ominus}$: $C_o=10^{-4}$M/l ; 30% MeOH ; KCl 0,09M/l ; gelatine 0,009% ; pH=7,22 ; T=30°C ; S=1,25 µA/250mm.

Un comportement analogue avait été signalé dans l'étude de l'hydrolyse du composé p-$(CH_3)_2\overset{\oplus}{N}C_6H_4CH{=}NC_6H_4Cl$-p',$Cl^{\ominus}$ par spectroscopie d'absorption UV (15). Dans ce cas le pic d'absorption à 320 nm de la base de SCHIFF, commence d'abord par croître lorsqu'on mélange la

la solution méthanolique (ou éthanolique) du composé avec la solution aqueuse du tampon. L'absorption après avoir atteint un maximum, décroît ensuite avec une vitesse égale à la vitesse d'hydrolyse. REEVES signale que cette anomalie initiale n'apparait pas quand la base de SCHIFF solide a été dissoute directement dans la solution aqueuse du tampon.

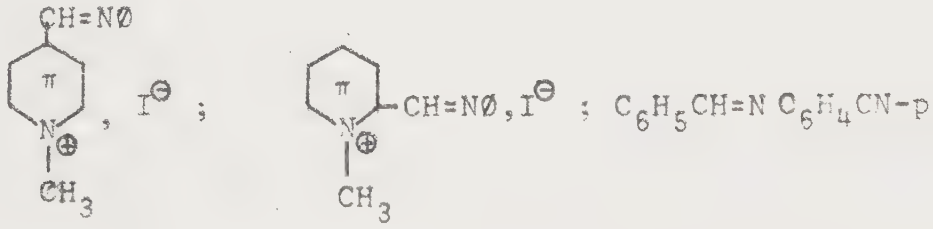
D'autre part FASTREZ et BRUYLANTS (19) ont signalé récemment des anomalies dans la cinétique d'hydrolyse en milieu hydroalcoolique des composés du type :



Mais, curieusement, ils n'avaient signalé aucune anomalie pour les dérivés très voisins du type 

Pour notre part nous avons tout d'abord recherché systématiquement quels types de structure présentaient des anomalies.

Parmi tous les composés que nous avons étudiés, seuls les dérivés suivants n'obeissent pas à la cinétique du premier ordre au début de la réaction :



On peut remarquer immédiatement que ces composés présentent un groupe très électroattracteur. Il en est de même pour les dérivés étudiés par FASTREZ et BRUYLANTSqui présentent deux groupes CO encadrant le carbone de la fonction imine.

On sait par ailleurs d'une part que les pyridinaldéhydes 2 et 4 , quaternisés à l'azote, sont très fortement hydratés (26) et que, d'autre part, la formation d'un hémiacétal est plus facile que

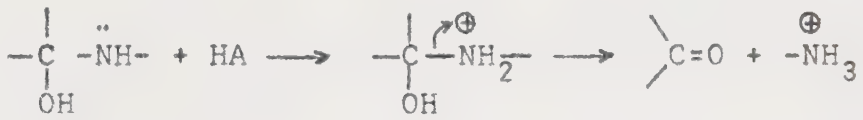
celle d'un hydrate (27)(28). Si on transpose ces résultats aux cas des bases de SCHIFF on doit prévoir :

-1- que les structures les plus favorables à la formation (ou à la stabilisation) de l'amino alcool intermédiaire seront les structures dérivées des aldéhydes précédentes et que :

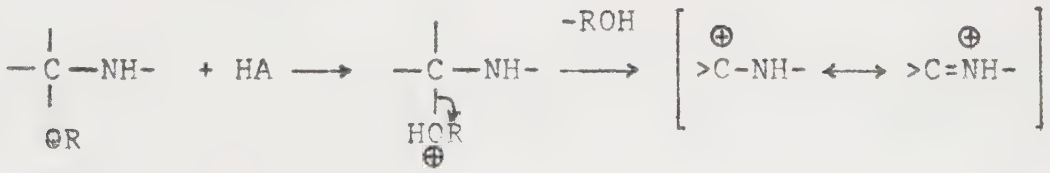
-2- en milieu méthanolique ou hydrométhanolique ce sera de préférence l'amino éther qui se formera.

D'autre part il est important de noter une différence essentielles entre l'amino éther et l'amino alcool qui a été déjà indiquée par FASTREZ et BRUYLANTS.

Si l'on met un amino alcool en présence d'un acide AH la protonation porte sur l'azote et l'acide conjugué évolue, comme nous l'avons vu, immédiatement vers la formation de l'aldéhyde et de l'amine (il y a hydrolyse).



Par contre si on met un amino éther en présence d'un acide AH la protonation porte sur l'oxygène du groupe OR et l'acide conjugué évolue alors vers l'imine et non vers l'aldéhyde (il n'y a pas méthanolyse).



L'ensemble de ces remarques suggère que l'anomalie constatée au début de la réaction tire son origine de perturbations apportées par la formation d'un amino éther dans les cas favorables.

Cette conclusion est d'ailleurs celle qu'ont retenue FASTREZ et BRUYLANTS pour les dérivés qu'ils ont étudiés.

2) *Description des anomalies expérimentales observées*

La figure 8 donne trois graphes logh=f(t) pour l'hydrolyse du dérivé N-quaternisé de l'α pyridinaldéhyde à pH 6,84.

- *graphe G1*. Ce graphe est obtenu dans les conditions expérimentales suivantes : on dissout au préalable l'imine dans le méthanol absolu. On laisse "vieillir" cette solution pendant 10 jours. On verse alors cette solution méthanolique "vieillie" dans le tampon hydro-méthanolique et on commence les mesures. On observe tout d'abord une croissance appréciable de logh puis, après avoir atteint un maximum, logh décroit linéairement avec le temps. Il est intéressant de noter que dans la zone de croissance la vague de l'aldéhyde qui devrait normalement apparaitre est pratiquement absente. Ceci n'est cependant pas étonnant en principe car au pH utilisé l'aldéhyde est fortement hydraté (26). Toutefois cette vague devient nettement visible en fin de réaction et il semble difficile d'attribuer l'absence de vague d'aldéhyde au début de l'hydrolyse au seul phénomène d'hydratation de l'aldéhyde.

- *graphe G2*. Ce graphe est obtenu dans les conditions suivantes. On dégaze au préalable le tampon réactionnel contenant 30% de méthanol. On prélève 10 cm3 de ce mélange et dissout la base de SCHIFF. On verse ensuite ces 10 cm3 dans le reste du mélange tampon. On homogénéise rapidement le mélange par barbotage d'azote et commence les dosages.

Le graphe obtenu indique une dérive systématique de la constante de vitesse dans ces conditions.

Il est remarquable de constater qu'au bout d'un temps relativement court le graphe G2 rejoint la portion linéaire du graphe G1 (point I).

Mais l'anomalie est toutefois importante car au point I le taux d'hydrolyse est de l'ordre de 56%.

- *graphe G3*. On prépare un tampon réactionnel purement aqueux (pH=6,89). On dégaze au préalable ce tampon. On en prélève 10cm3 et dissout la base de SCHIFF. On verse ces 10 cm3 dans le reste du

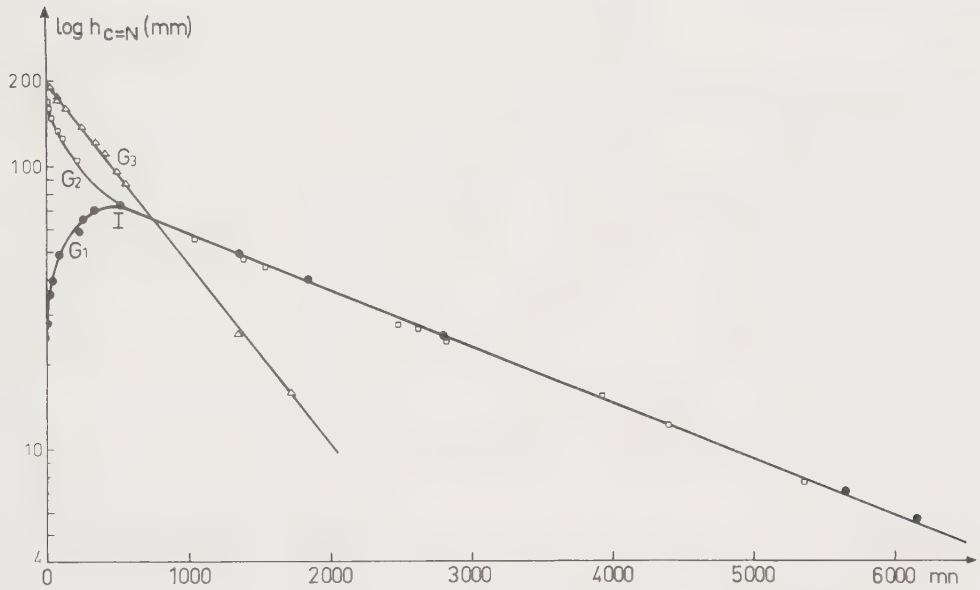


Fig. 8 Courbes $\log h_{C=N} = f(t\ mn)$ relevées au cours de l'hydrolyse de la base de SCHIFF : $\alpha\text{-}CH_3\overset{\oplus}{N}C_5H_4CH{=}NC_6H_5$, $I^{\ominus}$ à la concentration initiale $C_o = 5.10^{-4}$ M/l. T=30°C ; KCl 0,09 M/l ; gélatine 0,009% ; cellule CPR (A) ; S=5 µA/250mm.

<u>G_1</u> : mélange réactionnel à 30% MeOH . La base de SCHIFF est préalablement mise en solution dans MeOH anhydre à $C'_o = 5.10^{-3}$ M/l (solution vieille de 10 jours) ; pH=6,84.

<u>G_2</u> : dissolution directe de la base de SCHIFF solide dans le mélange réactionnel à 30% MeOH ; pH 6,84.

<u>G_3</u> : dissolution directe de la base de SCHIFF solide dans le mélange réactionnel aqueux ; pH= 6,89.

tampons, homogénéise et commence le dosage.

Le graphe G3 apparait alors linéaire et il n'y a plus de dérive de la constante de vitesse en début de cinétique. Il est intéressant de noter d'autre part que les graphes G2 et G3 démarrent sensiblement du même point à l'instant zéro : la hauteur (h_i) extrapolée sur le graphe G3 correspond donc à la concentration analytique initiale en imine (C_o=5.10^{-4}M/l).

A ce stade de l'expérimentation nous nous sommes demandés si la portion linéaire commune des graphes G1 et G2 correspondait à un acte cinétique défini et simple.

Nous avons alors tracé les graphes G1 et G2 pour le même composé mais à différents pH.

On constate alors que l'extrapolation des portions linéaires communes des graphes G1 et G2 à l'instant 0 converge vers un point qui correspond à une valeur quasi invariante pour $\log h_{ext.}$ (graphe 9).

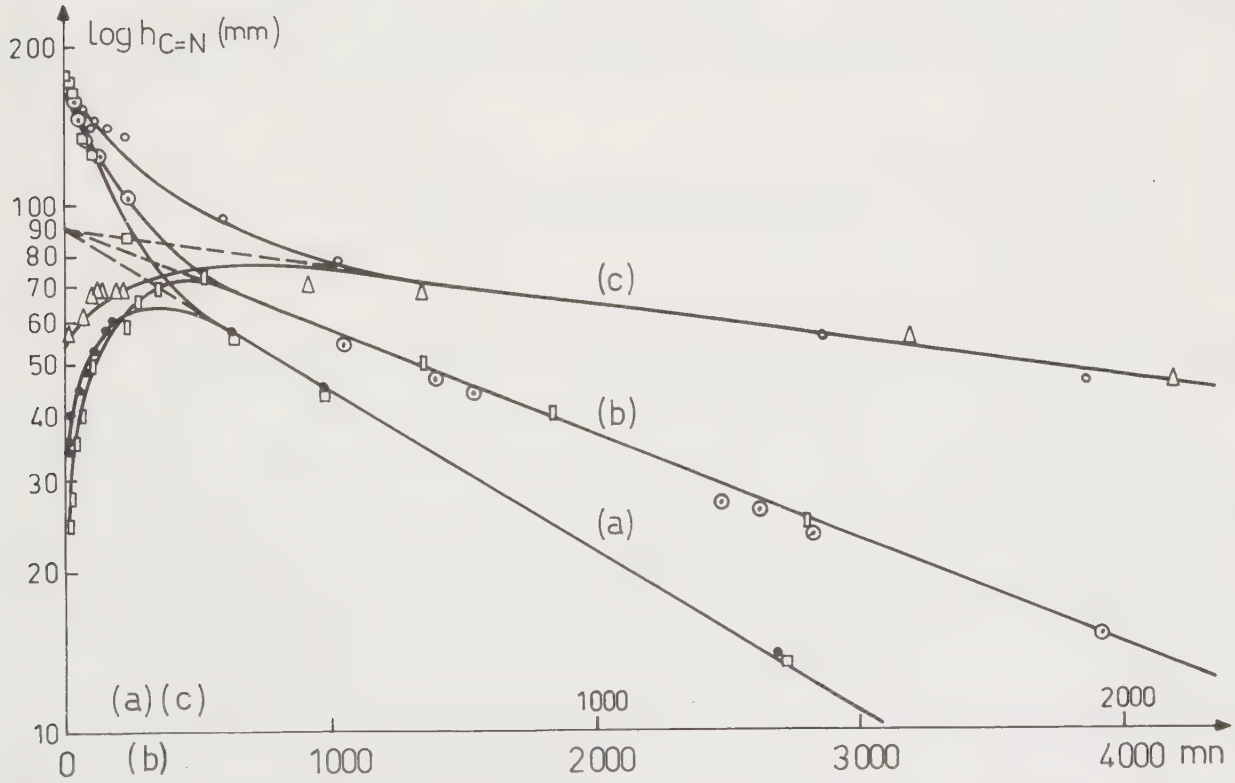


Fig. 9 Couples (a),(b) et (c) de courbes (G_1, G_2) relevées au cours de l'hydrolyse de la base de SCHIFF : α-$CH_3\overset{\oplus}{N}C_5H_4CH{=}NC_6H_5$, $I^{\ominus}$ à la concentration initiale C_o=5.10^{-4}M/l et à T=30°C dans des mélanges réactionnels à 30% MeOH ; KCl 0,09 M/l ; gelatine 0,009% ; cellule CPR (A) ; S= 5 µA/250 mm.
(a) : pH 6,34 ; (b) : 6,84 ; (c) : 7,22.

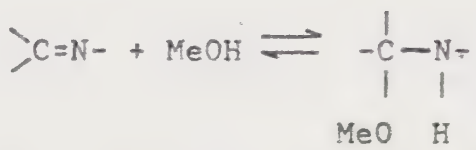
3) *Interprétation des anomalies*

Nous partirons de l'hypothèse que nous avons avancée plus haut :

Pour les dérivés quaternisés dérivés des pyridinaldéhydes 2 ou 4 nous sommes dans des conditions favorables à la formation d'un amino éther par action de l'alcool sur la base de SCHIFF. C'est la formation de cet amino-éther qui est responsable des anomalies constatées.

Considérons tout d'abord les graphes G1.Nous pensons que la cause essentielle de l'anomalie observée n'a pas une signification en cinétique formelle mais résulte d'un "artefact" introduit par le protocole expérimental.

Lorsqu'on dissout au préalable l'imine dans le méthanol, il se forme progressivement de l'amino éther. Si on laisse vieillir cette solution suffisamment longtemps on arrive à l'équilibre :

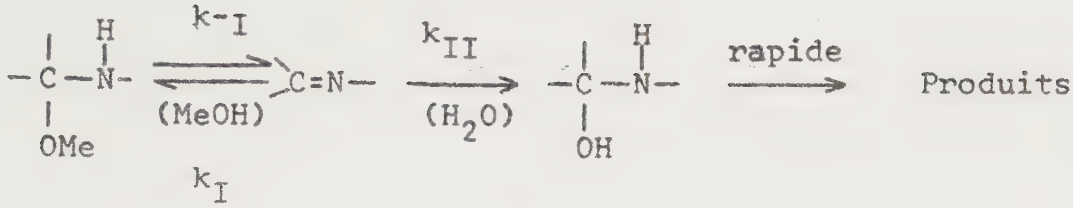


Lorsqu'on verse cette solution dans le mélange tampon, riche en eau, il se produit au début un déplacement de l'équilibre en faveur de la base de SCHIFF et on observe une croissance nette de la vague caractéristique de la base de SCHIFF. Au bout d'un certain temps on atteint le nouvel équilibre et à partir de ce moment la vague caractéristique de l'imine diminue par hydrolyse progressive.

Envisageons maintenant le cas du graphe G2.

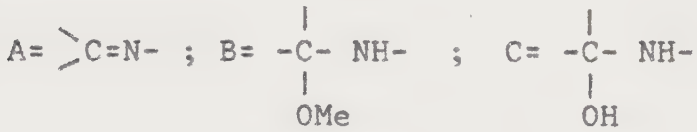
Le protocole expérimental utilisé ne permet plus une formation préalable d'amino éther (tout au moins en quantité appréciable). Le problème peut alors être traité théoriquement selon un processus de cinétique formelle en admettant les hypothèses avancées par FASTREZ et BRUYLANTS (19) : existence d'un équilibre entre l'imine et l'amino éther et transformation parallèle irréversible de l'imine en amino-alcool qui donne les produits dans une étape sans signification

cinétique :

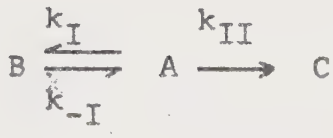


Nous sommes donc dans le cas d'une réaction parallèle (attaque simultanée de l'eau et de l'alcool sur l'imine) avec formation d'un pseudo-intermédiaire (amino-éther).

Si nous posons :



L'analyse cinétique peut être faites selon l'exposé classique de JUNGERS (29) et repris dans un cas semblable dans la thèse de FASTREZ (30) :



k_I, k_{-I} et k_{II} sont des pseudo constantes du premier ordre. Les concentrations initiales et courantes seront respectivement :

	A	B	C
t=0	Co	0	0
t	C_o-x-y	x	y

et les équations de vitesse :

$$\frac{d(C_o-x-y)}{dt} = k_{-I}x - (k_I + k_{II})(C_o-x-y) \qquad (1)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_I\ (C_o-x-y)-k_{-I}x \qquad (2)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_{II}(C_o-x-y) \qquad (3)$$

La résolution de ce système d'équations différentielles conduit aux relations qui expriment x et y en fonction du temps :

$$x= \frac{k_I C_o}{r_2-r_1}\ (e^{-r_1 t} - e^{-r_2 t}) \qquad (4)$$

$$y= \frac{C_o(r_2-k_{II})}{r_1-r_2}\ e^{-r_1 t} + \frac{C_o(r_1-k_{II})}{r_2-r_1}\ e^{-r_2 t} + C_o \qquad (5)$$

d'où l'on a tiré l'expression de la concentration en réactif :

$$(C_o-x-y) = C_o\left[\frac{k_I+k_{II}+r_2}{r_2-r_1}\ e^{-r_1 t} + \frac{k_I+k_{II}+r_1}{r_1-r_2}\ e^{-r_2 t}\right] \qquad (6)$$

La concentration en imine (Im) répond donc à une expression de la forme :

$$(Im)=A_1'\ e^{-r_1 t} + B_1'\ e^{-r_2 t} \qquad (7)$$

avec

$$r_{1,2} = \frac{(k_I + k_{-I} + k_{II}) \mp \sqrt{(k_I + k_{-I} + k_{II})^2-4k_{-I}k_{II}}}{2} \qquad (8)$$

Par combinaison des coefficients et exposants des exponentielles on trouve :

$$\frac{A_1}{B_1} = - \frac{k_I + k_{II} - r_2}{k_I + k_{II} - r_1} \quad ; \quad k_I + k_{II} = \frac{r_2 + (A_1/B_1)r_1}{1 + A_1/B_1}$$

et

$$r_1 + r_2 = k_I + k_{-I} + k_{II}$$

Les constantes individuelles seront données alors par les relations :

$$k_{-I} = (r_1 + r_2) - (k_I + k_{II}) \qquad (9)$$

$$k_{II} = \frac{r_1 r_2}{k_{-I}} \qquad (10)$$

$$k_I = (k_I + k_{II}) - k_{II} \qquad (11)$$

Il est intéressant de pouvoir calculer le temps ($t_{max.}$) pour lequel la concentration en amino éther est maximum ($x_{max.}$). Ce temps est atteint pour dx/dt=0 et il est égal à :

$$t_{max.} = \frac{\mathrm{Ln}\,\frac{r_2}{r_1}}{r_2 - r_1} \qquad (12)$$

auquel correspond $x_{max.}$

$$x_{max.} = \frac{k_I C_o}{r_2 - r_1} \left(e^{-r_1 t} - e^{-r_2 t}\right) \qquad (13)$$

L'équation (7) s'écrit pour la hauteur de la vague $h_{C=N}^{(mm)}$, proportionnelle à la concentration de l'imine :

$$h_{C=N}^{(mm)} = A_1 e^{-r_1 t} + B_1 e^{-r_2 t} \qquad (14)$$

La hauteur de la vague de réduction de l'imine est donnée à chaque instant par la somme de deux exponentielles.

Si au cours du temps l'une des exponentielles (par exemple $A_1 e^{-r_1 t}$) devient négligeable par rapport à l'autre, parce que r_1 est supérieur à r_2, le phénomène pourra être décrit par une expression du premier ordre:

$$h_{C=N} \simeq B_1 e^{-r_2 t}$$

et on atteint alors la portion linéaire du graphe $\log h_{C=N} = f(t)$. La paramétrisation de cette partie linéaire donne B_1 et r_2. La partie courbe pourra être paramétrée en posant :

$$y = (h_{C=N} - B_1 e^{-r_2 t}) = A_1 e^{-r_1 t} \qquad (15)$$

d'où A_1 et r_1 obtenus à partir de la droite $\log y = f(t)$ (31).

Les calculs ont été faits sur l'ordinateur IBM 1620-11 pour le composé méthylé α à différents pH. L'accord entre les valeurs expérimantales de la hauteur de la vague de l'imine et les valeurs calculées est très satisfaisant comme le montre l'exemple de l'hydrolyse du composé α à pH = 6,84 (Tableau 4) (figure 8).

TABLEAU -4-

Hydrolyse de α-$CH_3\overset{\oplus}{N}C_5H_4CH{=}NC_6H_5$, $I^{\ominus}$ à pH=6,84 ;
$Co=5.10^{-4}M/l$; 30% MeOH ; KCl 0,09M/l ;
gelatine 0,009% ; T=30°C ; 5 µ A/250 mm.

$$h_{C=N}=76,5e^{-55,7.10^{-4}t} + 89,5e^{-4,6.10^{-4}t}$$

t (mn)	$h_{C=N}^{(obs)}$ (mm)	$h_{C=N}^{(calc.)}$ (mm)
5	166,0	164,0
12	160,5	161,0
43	147,5	148,0
84	133,0	134,0
121	124,0	124,0
215	104,5	104,0
1043	55,5	56,0
1381	47,0	47,5
1526	44,5	44,0
2480	27,5	28,5
2622	26,5	27,0
2811	24,0	24,0
3920	15,5	15,0
4401	12,5	12,0
5360	7,0	8,0

Ecart moyen = 0,5mm

Connaissant A_1,B_1,r_1 et r_2 pour chaque courbe G_2, nous avons calculé ensuite les constantes individuelles k_I, k_{-I} et k_{II} , la constante d'équilibre $K=k_I/k_{-I}$ $t_{max.}$ et $x_{max.}$ de formation de l'amino éther.

A partir de la différence entre la hauteur initiale (h_i) déterminée sur le graphe G_2 et la hauteur extrapolée ($h_{ext.}$) au temps zéro sur la portion linéaire du même graphe, on détermine expérimentalement la constante d'équilibre de formation de l'amino-éther :

$$K_{exp} = \frac{(B)}{(A)} = \frac{h_i - h_{ext.}}{h_{ext.}} \qquad (16)$$

TABLEAU -5-

pH	$10^4.k_{-I}$ (mn^{-1})	$10^4.k_I$ (mn^{-1})	$10^4.k_{II}$ (mn^{-1})	$10^4.r_2$	$K=k_I/k_{-I}$	$K_{exp.}$	$t_{max.}$ (mn)	$10^4.x_{max.}$ (M/l)
6,34	49,61	49,26	24,73	10,88	0,99	1,11	229,6	1,70
6,84	32,15	20,15	8,01	4,63	0,63	0,94	487,3	1,44
7,22	31,90	23,00	5,95	3,30	0,72	0,94	527,1	1,68
7,62	77,73	41,35	4,92	3,17	0,53	0,84	309,5	1,55

Les résultats regroupés dans le tableau 5 amènent les remarques suivantes :

- La constante d'équilibre de formation de l'amino éther calculée ($K=k_1/k_{-I}$) est assez proche de celle déterminée expérimentalement ($K_{exp.}$). Cette constante est proche de l'unité. Si elle était très différente de 1 la loi cinétique du phénomène redeviendrait très simple.

- La constante de vitesse d'attaque de l'eau (k_{II}) apparait à tous les pH <u>nettement inférieure</u> à celle de l'attaque de l'alcool (k_I) :

$$k_{-I} \simeq k_I > k_{II}$$

Nous sommes dans le cas où l'alcool méthylique et l'eau attaquent simultanément l'imine avec formation :

a) d'amino éther suivant une voie <u>réversible rapide</u>

b) et d'amino alcool suivant une voie <u>irréversible lente</u>.

Lorsqu'on atteint la partie linéaire de pente - $r_2/2,3$ du graphe G_2, l'attaque de l'eau devient pratiquement l'étape déterminante du phénomène. On peut en première approximation (31) écrire que la constante de vitesse observée k_{obs}, égale à r_2, utilisée pour tracer la courbe $\log k_{obs}=f(pH)$, est sensiblement égale à k_{II}, constante d'attaque déterminante de l'eau sur l'imine :

$$k_{obs} = r_2 \simeq k_{II}$$

Les résultats (tableau 5) montrent qu'en réalité r_2 et k_{II} restent approximativement dans le rapport 1/2 lorsqur le pH varie : la courbe $\log k_{obs}=f(pH)$ (ou ce qui revient au même $\log r_2=f(pH)$) sera décalée d'environ -0,3 unités logarithmiques suivant l'axe des ordonnées par rapport à $\log k_{II} = f(pH)$ comme le montre la figure 10.

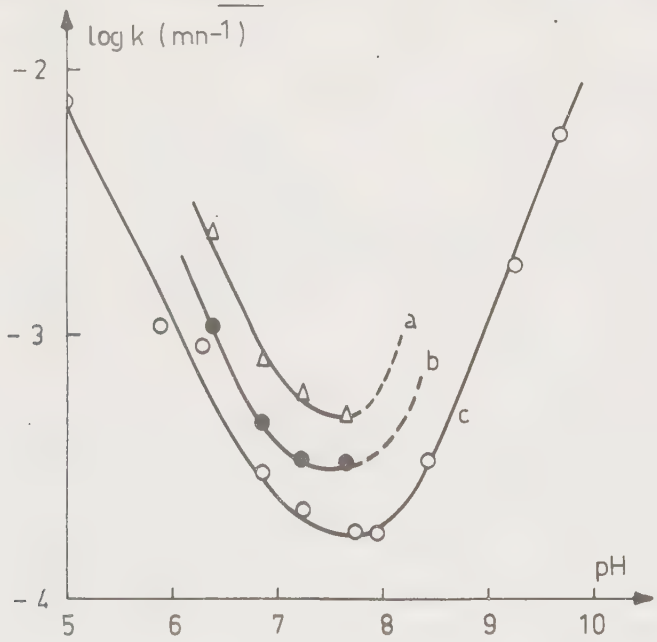


fig. 10 Courbes $\log k = f(pH)$ pour l'hydrolyse de la base α-$CH_3\overset{\oplus}{N}C_5H_4CH{=}NC_6H_5$, $I^{\ominus}$ à 30°C et la concentration initiale C_o M/l ; 30% MeOH ; KCl 0,09M/l ; gelatine 0,009%

$C_o=5.10^{-4}$ M/l : $\begin{cases} a : \log k_{II}=f(pH) \\ b : \log r_2=f(pH) \end{cases}$; $C_o=10^{-4}$ M/l : c : $\log r_2=f(pH)$

- Les concentrations maximales d'accumulation de l'amino éther sont du même ordre de grandeur aux différents pH.

- Nous avons vérifié enfin que la vitesse initiale, exprimée en moles par litre et par minute, divisée par la concentration initiale

en imine (proportionnelle à h_i) donne bien la somme ($k_I + k_{II}$).

Nous avons par ailleurs suivie l'hydrolyse du composé α à pH 6,89 en l'absence d'alcool (voir graphe G_3, figure 8). La constante de vitesse observée dans ce cas ($14,7.10^{-4} mn^{-1}$) est plus élevée que la constante k_{II} calculée à un pH très voisin (pH6,84 : $k_{II}=8,01.10^{-4} mn^{-1}$). Cet écart est essentiellement dû à la différence de concentration en eau comme le montre les constantes vraies très voisines obtenues lorsqu'on divise les constantes apparentes par la concentration de l'eau :

- *milieu à 30% MeOH (pH 6,84):*

$$k_{H_2O} = \frac{k_{II}}{(H_2O)} = \frac{8,01 \times 10^{-4}}{700/18} \simeq 2,1.10^{-5}\ mn^{-1}(M/l)^{-1}$$

- *milieu aqueux (pH 6,89) :*

$$k_{H_2O} = \frac{k_{obs}}{(H_2O)} = \frac{14,7 \times 10^{-4}}{1000/18} \simeq 2,6.10^{-5}\ mn^{-1}(M/l)^{-1}$$

On peut conclure en disant que la courbe $\log k_{obs}=f(pH)$, tracée en utilisant la pente r_2 de l'exponentielle lente et la courbe $\log k_{II}=f(pH)$ sont proches l'une de l'autre ($\Delta \log k \simeq \log 2$) et semblent présenter la même morphologie.

BIBLIOGRAPHIE

(1) HEYROVSKY et J. KŮTA, *Principles of Polarography*, p. 279, 1966, Academic Press. N.Y.

(2) P. ZUMAN, *Organic Polarographic Analysis*, p. 232-43, 1964, Pergamon Press.

(3) SCHWABE, *K. Mat. naturwiss. Klasse B^d*, 44, 1955, Heft 6.

(4) R. DABARD et J. TIROUFLET, *Advanc. Polarog. Proc. Inter. Congr. 2nd Cambridge Eng.* 1959, 1, p. 288.

(5) H. BERG et H. KAPULLA, *Z. Elektrochem.*, 1960, 64, 44.

(6) B. KASTENING, L. HOLLECK, et G.A. MELKONIAN, *Z. Elektrochem.* 1956, 60, 130.

(7) A.W. WILLI et R.E. ROBERTSON, *Can. J. Chem.*, 1953, 31, 361.

(8) O. BLOCH-CHAUDE, *C.R. Acad. Sci. PARIS*, 1954, 239, 804.

(9) A.V. WILLI, *Helv. Chim. Acta*, 1956, 39, 1193.

(10) E.H. CORDES et W.P. JENCKS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, 84, 832.

(11) R.L. REEVES, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, 84, 3332.

(12) R.L. REEVES et W.P. SMITH, *J. Am. Chem. Soc.* 1963, 85, 724.

(13) E.H. CORDES et W.P. JENCKS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, 85, 2843.

(14) K. KOEHLER, W.A. SANDSTROM et E.H. CORDES, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, 86, 2413.

(15) R.L. REEVES, *J. Org. Chem.*, 1965, 30, 3129.

(16) M.T.A. BEHME et E.H. CORDES, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, 87, 260.

(17) W. BRUYNEEL, J.J. CHARETTE et E. de HOFFMANN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, 88, 3808.

(18) J. HINE, J.C. CRAIG, Jr., J.G. UNDERWOOD et F.A. VIA, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, 92, 5194.

(19) J. FASTREZ et A. BRUYLANTS, *Bull. Cl. Sci. Acad. Roy. Belg.*, 1970, 9(56), 886.

(20) D. BOUZARD, A. WEBER et P. LE HENAFF, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1972, 9, 3385.

.../...

(21) H.T.S. BRITTON, *Hydrogen ions,* 1955, Tome 1, p. 365., Ed. Chapman et Hall LTD.

(22) A. VOGEL, *Practical Organic Chemistry,* 1967, p. 169, Longmans (3nd édition).

(23) P. SOUCHAY et J. LEFREBVRE, *Equilibres et Réactivité des complexes en solution,* 1969, p. 9, Masson et Cie.

(24) L. HOLLECK et B. KASTENING, *Z. Elektrochem.* 1956, 60, 127.

(25) H. LUND, *The Chemistry of the Carbon Nitrogen double bond,* 1970, p. 533-7, Edité par S. PATAI (Interscience Publishers).

(26) E. LAVIRON, *Thèses,* 1961, N° d'ordre 52, p. 12-32, DIJON. (France).

(27) E. LAVIRON, *Bull. Soc. Chim. Fr.,* 1963, p. 2840.

(28) E. LAVIRON et J.C. LUCY, *Bull. Soc. Chim. Fr.,* 1966, p. 2202.

(29) J.C. JUNGERS et Col. *"Cinétique Chimique Appliquée" Publications de l'Institut Français du Pétrole, Ed. Technip, PARIS,* 1958, p. 199.

(30) J. FASTREZ, *Dissertation, Université Catholique de LOUVAIN (Belgique),* Décembre 1968, p. 56-64.

(31) A. BRULANTS et J. FASTREZ, *Communication privée.*

CHAPITRE III

BASES DU TYPE $XC_6H_4CH{=}NC_6H_5$

CINETIQUE DE L'HYDROLYSE DES BASES DE SCHIFF

I- MORPHOLOGIE GENERALE DES COURBES :

La figure 1 donne les différentes courbes de cette famille pour X variable en nature et en position. Il apparait que, pour les bases portant des substituants attracteurs la zone d'hydrolyse basique (zone B) devient accessible.

Pour interprêter l'évolution de ces courbes en fonction du substituant X il est indispensable de présenter au départ une analyse critique des processus d'hydrolyse qui opérent concurremment dans la zone de pH étudié.

Si l'on néglige, en première approximation, les effets catalytiques des constituants du tampon, la vitesse globale (k_{obs}) s'écrit pour l'ensemble de cette zone :

$$v = k_B|S||OH^{\ominus}| + k_P|SH^{\oplus}||OH^{\ominus}| + k_A|H_2O||SH^{\oplus}| \qquad (1)$$

et en posant : $K_{SH^{\oplus}} = |S||H^{\oplus}|/|SH^{\oplus}|$

$$v = |S|\left[k_B \frac{K_W}{|H^{\oplus}|} + k_P \frac{K_W}{K_{SH^{\oplus}}} + k_A \frac{|H_2O||H^{\oplus}|}{K_{SH^{\oplus}}}\right] \qquad (2)$$

soit pour k_{obs}:

$$k_{obs} = k_B \frac{K_W}{|H^{\oplus}|} + k_P \frac{K_W}{K_{SH^{\oplus}}} + k_A \frac{|H^{\oplus}||H_2O|}{K_{SH^{\oplus}}} \qquad (3)$$

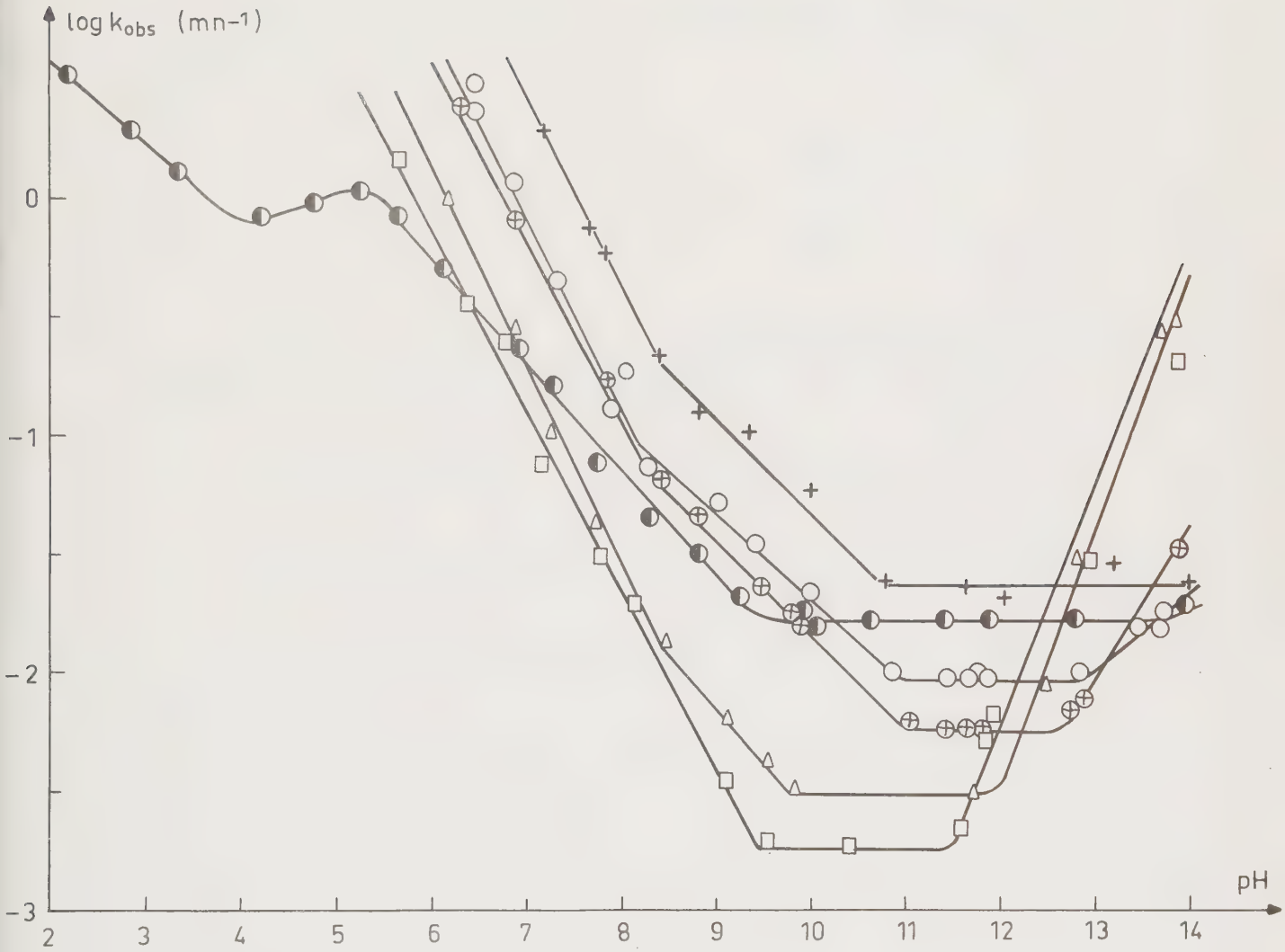


Fig. 1 Hydrolyse des bases de SCHIFF $XC_6H_4CH{=}NC_6H_5$

(concentration initiale $Co=10^{-3}M/l$)
X : + o-MeO ; ◐ p-NMe_2* ; ○ p-MeO ; ⊕ H ; Δ m-NO_2 ; □ p-NO_2
MeOH 30% ; KCl 0,09 $M.l^{-1}$; gélatine 0,009% ;
tampons BR (ou NaOH) ; T=30°C.

* $Co=0,5.10^{-3}M/l$

Cette expression prend la forme classique des réactions avec catalyse acido-basique :

$$k_{obs} = \frac{a}{|H^{\oplus}|} + \frac{|H^{\oplus}|}{b} + c \qquad (4)$$

Mais les constantes b et c sont des constantes complexes qui englobent une constante de vitesse et une constante d'équilibre :

$$a = k_B K_W \; ; \; b = \frac{K_{SH^{\oplus}}}{k_A |H_2O|} \; ; \; c = \frac{k_P K_W}{K_{SH^{\oplus}}}$$

On voit facilement que k_{obs} est une fonction de $|H^{\oplus}|$ qui présente un minimum de coordonnées:

$$|H^{\oplus}|_{(min)} = \sqrt{ab} \quad , \quad k_{obs(min)} = 2\sqrt{a/b} + c$$

La valeur du $pH_{(min)}$ dépend des trois constantes k_A, k_B et $K_{SH^{\oplus}}$:

$$pH_{(min)} = 1/2\ (-\log k_B - \log K_{SH^{\oplus}} + \log k_A) - 1/2 \log K_W/|H_2O| \qquad (5)$$

La valeur de $k_{obs(min)}$ dépend également des mêmes constantes : k_A, k_B, $K_{SH^{\oplus}}$ et de k_P :

$$k_{obs(min)} = 2\sqrt{\frac{k_A k_B}{K_{SH^{\oplus}}} K_W |H_2O|} + \frac{k_P K_W}{K_{SH^{\oplus}}} \qquad (6)$$

Il faut toutefois remarquer que, pour certaines courbes, la zone du palier est assez large. Ceci indique que le premier terme de k_{obs} est négligeable par rapport au second et, pour ces cas tout au moins, on peut écrire en première approximation :

$$k_{obs(min)} \simeq k_P K_W / K_{SH^{\oplus}} \qquad (7)$$

Supposons qu'une corrélation linéaire du type de HAMMETT s'applique aux différentes constantes k_A, k_B et $K_{SH^{\oplus}}$. On peut écrire :

$$\Delta pH_{(min)} = pH_{(min)}(X) - pH_{(min)}(H) = 1/2(\rho_A - \rho_B - \rho_{K_{SH^{\oplus}}})\sigma_X \qquad (8)$$

et, avec l'approximation indiquée pour les courbes à zone de palier P large :

$$\Delta \log k_{obs(min)} = \log k_{obs(min)}(X) - \log k_{obs(min)}(H) = (\rho_P - \rho_{K_{SH^{\oplus}}})\sigma_X \qquad (9)$$

Ces relations montrent que $\Delta pH_{(min)}$ est indépendant de ρ_P et que $\Delta \log k_{obs(min)}$ est indépendant de ρ_A et de ρ_B. Cette dernière conclusion est d'ailleurs évidente. Elle traduit directement le fait que, dans cette zone, le seul acte chimique efficace est l'attaque de $OH^{\ominus}$ sur la base protonée.

Le problème qui se pose à ce stade, avant toute discussion sur les influences stucturales, est d'évaluer les différentes constantes de réactions ρ_A, ρ_B, ρ_P et $\rho_{K_{SH^{\oplus}}}$ c'est à dire de déterminer les constantes de vitesse k_B, k_A, k_P et la constante d'équilibre $K_{SH^{\oplus}}$ pour différents substituants X.

- Les valeurs de k_B sont directement accessibles à partir des courbes expérimentales puisque la série étudiée nous a permis d'atteindre la zone B où le seul acte chimique efficace est l'attaque de $OH^{\ominus}$ sur la base libre.

- Par contre la valeur de k_A n'est pas accessible puisque dans cette famille on ne peut atteindre expérimentalement le palier P' (zone où le seul acte efficace est l'attaque de H_2O sur la base totalement protonée).

- De plus il n'est pas non plus possible de tirer k_P des valeurs de k_{obs} dans la zone P car pour cette zone la constante observée est proportionnelle au rapport $k_p/K_{SH}\oplus$.

Il apparait donc que la discussion générale exigerait la connaissance de $K_{SH}\oplus$ et de k_A. Or la détermination expérimentale de ces deux grandeurs présente des difficultés techniques insurmontables puisqu'elles doivent être évaluées l'une et l'autre dans une zone de pH inaccessible par suite de la vitesse considérable de l'hydrolyse. Nous devrons donc limiter la discussion générale des données en fonction du paramètre structural à des domaines spécifiques.

Il apparait donc impossible de discuter l'influence des substituants sur les vitesses <u>spécifiques</u> des réactions déterminantes en zones P et A puisque les seules constantes accessibles sont des constantes globales :

En zone P : $k_{obs} \simeq k_P K_W/K_{SH}\oplus$

En zone A : $k_{obs} \simeq k_A|H_2O|/K_{SH}\oplus$ (à pH donné)

On peut toutefois faire une remarque qualitative.

Un substituant attracteur(tel que pNO_2) augmente très certainement l'acidité de l'acide conjugué,donc il doit augmenter $K_{SH}\oplus$ et diminuer $1/K_{SH}\oplus$. Or pour un tel substituant on observe une diminution globale de k_{obs} dans les deux zones.

On peut donc en déduire :

- soit qu'un substituant tel que NO_2 diminue également k_A et k_P.

- soit que l'effet de ce substituant sur k_A et k_P est plus faible en valeur absolue que l'effet sur $K_{SH}\oplus$.

Nous pensons qu'il faut retenir la seconde hypothèse car l'attaque est de nature nucléophile.

La figure 2 donne la corrélation de HAMMETTpour les zones B, P et A.

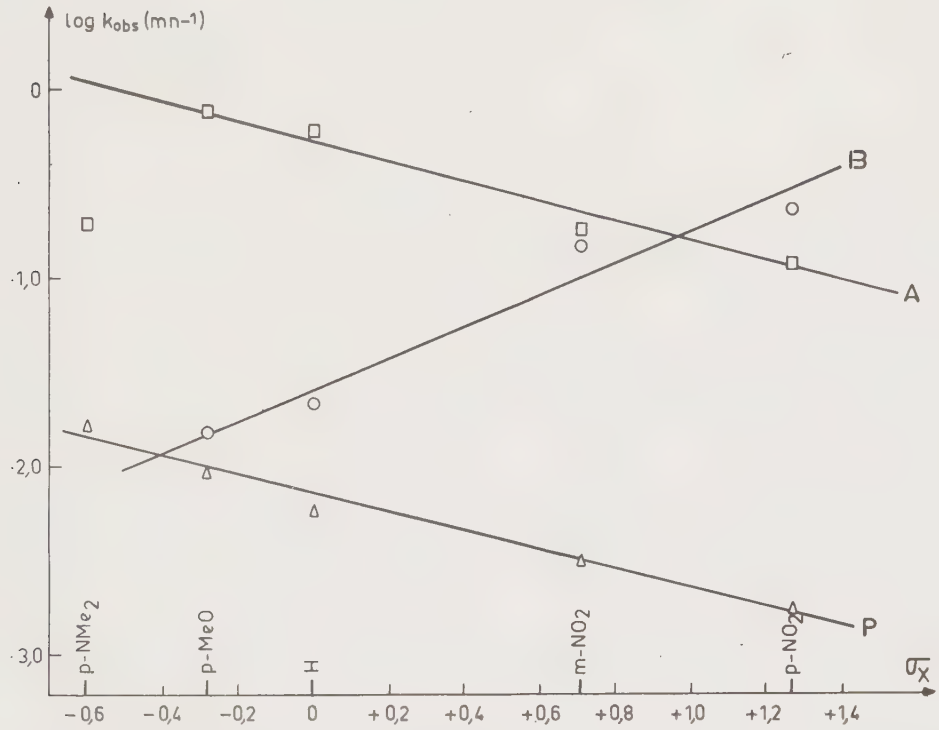


Fig. 2 Corrélation de HAMMETT donnée par les constantes de vitesse d'hydrolyse des bases de SCHIFF $XC_6H_4CH{=}NC_6H_5$
A : Zone A (pH=7,00 ; $\rho_A^{obs}=-0,5$)
B : Zone B (pH=13,50 ; $\rho_B=+0,9$)
P : Zone P ($\rho_P^{obs}=-0,5$).

On remarquera que l'on a sensiblement :

ρ_B (pour la zone B) ≃ + 0,9

ρ_P^{obs}(pour la zone P)≃ - 0,5

ρ_A^{obs}(pour la zone A)≃ - 0,5

Seule la valeur ρ_B à une signification précise puisqu'elle se rapporte à la constante k_B. Les valeurs ρ_P^{obs} et ρ_A^{obs} sont des constantes complexes défines par : $\rho_P^{obs} = \rho_P - \rho_{K_{SH}\oplus}$

et $\rho_A^{obs} = \rho_A - \rho_{K_{SH}\oplus}$

Les valeurs portées au tableau 1 donnent les valeurs expérimentales (approchées) du $\Delta pH_{(min)}$ et les valeurs calculées par la relation :

$$\Delta pH_{(min)} = pH_{(min)}(X) - pH_{(min)}(H) = \rho_{pH_{(min)}} \cdot \sigma_X. \qquad (10)$$

où $\rho_{pH_{(min)}} = 1/2(\rho_A^{obs} - \rho_B) = -0,7$

TABLEAU 1

X	σ_X	$\Delta pH^{calc.}_{(min)}$	$\Delta pH^{exp.}_{(min)}$
p-NO_2	1,27	- 0,89	≈ - 1,3
p-MeO	-0,28	+ 0,20	≈ + 0,15

La concordance entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées est satisfaisante qualitativement.

Elle reste quantitativement acceptable si l'on tient compte d'une part de l'imprécision sur la détermination du pH minimum, d'autre part de l'approximation inhérente à toute corrélation de HAMMETT.

II- CAS PARTICULIER DU SUBSTITUANT p-NMe_2

Les données relatives au dérivé diméthylaminé présentent plusieurs anomalies.

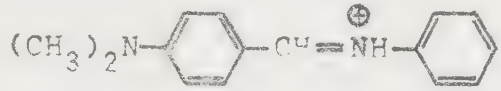
a. Entre pH4 et 5 on note une zone d'inflexion dans la courbe $\log k_{obs} = f(pH)$.

b. La pente de la droite de catalyse acide est de l'ordre de -0,5 et cette droite coupe les droites relatives aux deux dérivés nitrés.

c. Les points relatifs au substituant p-NMe_2 sont correctement placés dans la corrélation de HAMMETT relatifs à la zone P mais ils se situent en dehors de la droite de corrélation dans la zone A (figure 2).

La stabilité de ce composé en milieu acide a déjà été signalée par WILLI et ROBERTSON (1). Elle a été interprétée comme une manifestation du remplacement de l'effet du groupe $-NMe_2$ par celui du groupe $-\overset{\oplus}{N}HMe_2$ en milieu acide.

REEVES et SMITH (2) pensent par contre qu'en milieu acide le composé existe essentiellement sous la forme :

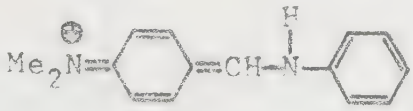


c'est à dire que le proton se fixe d'abord sur l'azote sp^2.

Nous pensons qu'en fait la discussion de l'ensemble des problèmes concernant cette base doit prendre en considération l'importance de la structure limite II :

(I) (II)

L'acide conjugué sera donc au mieux représenté par :



Cette hypothèse est confirmée par le fait que la base devient très colorée en milieu acide. On s'explique alors que le comportement de cette base soit nettement différent de celui des autres bases puisque l'hydrolyse n'opère plus sur la même structure.

III- INFLUENCE DU PARAMETRE STRUCTURAL

Si on considère globalement la variation de $\log k_{obs}$ en fonction du substituant on voit immédiatement que l'effet des substituants variés est différent en zone B d'une part, en zone A et P d'autre part.

Zone B : Bien qu'il ne soit pas possible d'atteindre la totalité des branches caractéristiques, la séquence observée par k_{obs} est :

$$(o\text{-MeO}, p\text{-MeO}) < H < m\text{-}NO_2 \leqslant p\text{-}NO_2$$

Cette séquence est également celle des constantes k_B puisque dans cette zone on a $k_{obs} = k_B\ |OH^{\ominus}|$.

Le graphique 2 donne la variation de k_B en fonction de la constante de substitution de HAMMETT.

La valeur moyenne obtenue pour ρ_B est positive ($\rho_B \simeq + 0,9$).

Ceci est conforme à une attaque nucléophile déterminante de $OH^{\ominus}$ sur la base libre.

Zones P et A : Pour ces deux zones l'effet des substituants sur k_{obs} est l'inverse de celui observé en zone B :

$$p\text{-}NO_2 < m\text{-}NO_2 < H \leqslant p\text{-MeO} < o\text{-MeO}$$

On peut d'autre part remarquer que le graphe qui décrirait le milieu de la zone P ou, encore le graphe qui décrirait l'enveloppe de la famille de courbes tourne sa concavité vers les pH faibles (schéma I et non schéma II)

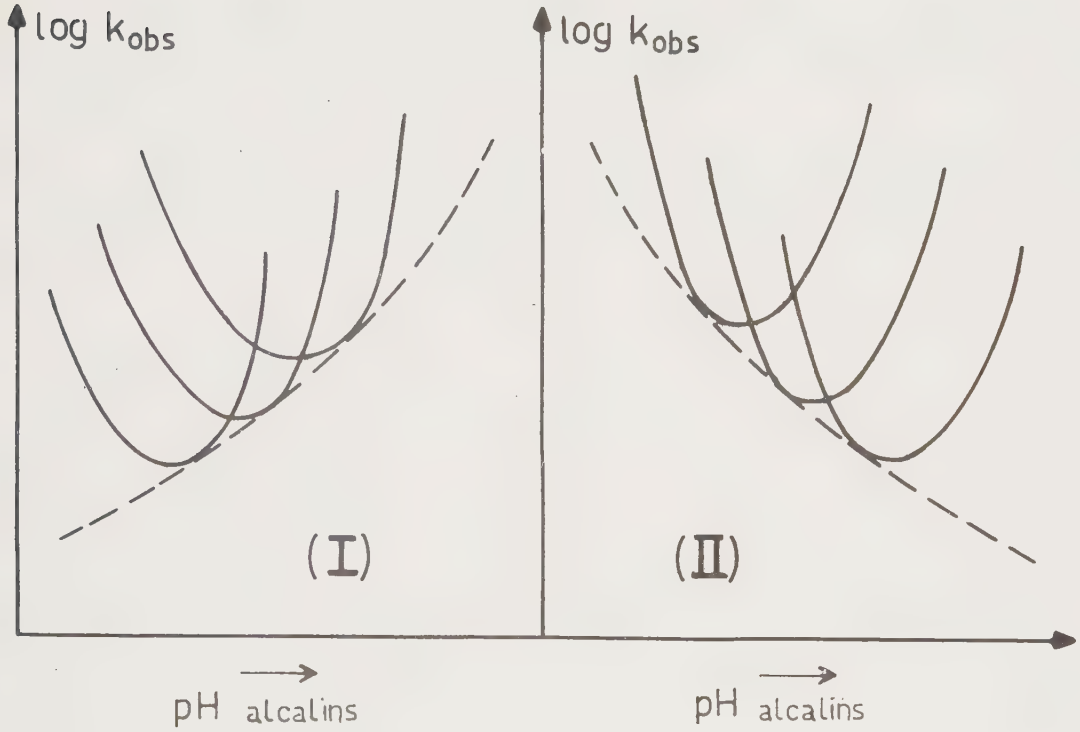


Fig. 3 Schémas (I) et (II)

Ceci indique indiscutablement que le mécanisme qui régle la vitesse n'est pas le même pour la zone B et les zones P et A. Le substrat qui subit l'attaque change de nature.

Nous remarquerons d'autre part que l'évolution des courbes vers les pH acides (pour des pH plus faibles que ceux du palier) montre toujours une augmentation de la vitesse avec l'acidité et ceci quelle que soit la nature du substituant.

Or si l'on admet l'analyse que nous avons présentée au chapitre I il existe deux possibilités :

- la réaction de solvolyse ($H_2O + SH^{\oplus}$) est rapide par rapport à l'attaque de $OH^{\ominus}$ sur $SH^{\oplus}$ dans la zone A (évolution a du graphique 1 de la page 5).

- la réaction de solvolyse est lente par rapport à l'attaque de $OH^{\ominus}$ sur $SH^{\oplus}$ dans la zone A (évolution a' du graphique 1 de la page 5).

Nous sommes indiscutablement dans le premier cas puisque la vitesse augmente lorsque le pH décroit.

CINETIQUE DE LA FORMATION DES BASES DE SCHIFF

Nous avons montré précédemment que pour des concentrations initiales inférieures à 10^{-3} M/l la réaction d'hydrolyse des bases de SCHIFF apparait pratiquement totale en milieu hydrométhanolique à 30 % de méthanol. En fait l'hydrolyse est une réaction équilibrée mais pour observer une manifestation de cet équilibre dans des conditions analytiques acceptables, on doit opérer en présence d'un fort excès d'aniline (0,2 ou 0,1 M/l d'aniline pour des concentrations de bases 10^{-3} ou $0{,}5.10^{-3}$M/l) pour déplacer l'équilibre.

Nous avons pu étudier effectivement la cinétique de la réaction :

$$XC_6H_4CHO + H_2NC_6H_5 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} XC_6H_4CH = NC_6H_5 + H_2O \qquad (11)$$

dans les deux sens en opérant en présence d'un excès d'aniline entre pH 7 et 14 pour X=H, pMeO et $pNMe_2$.

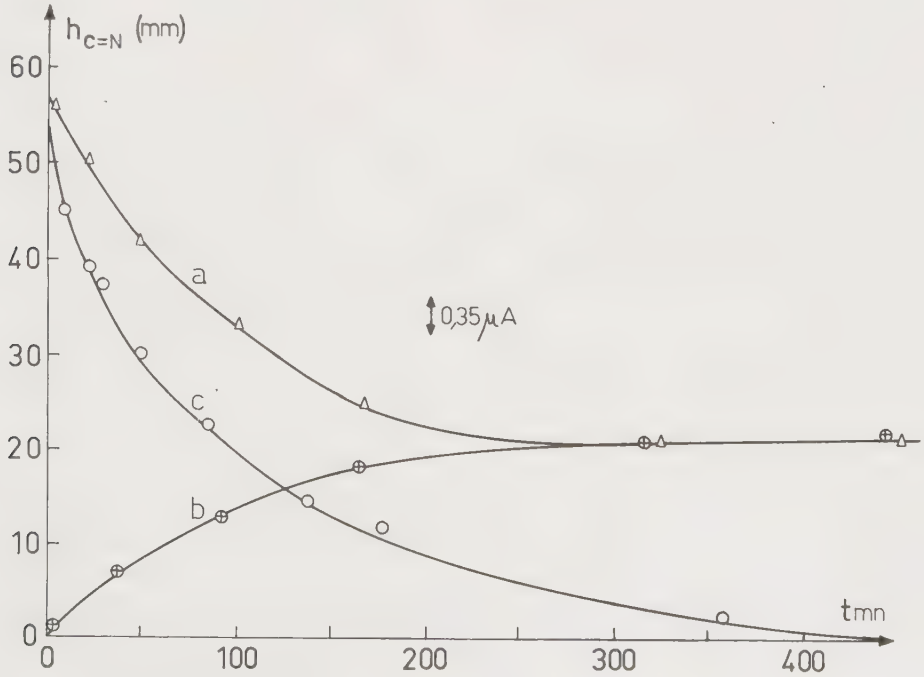


Fig. 4 Evolution de la hauteur $h_{C=N}$ de la vague de réduction de p-$MeOC_6H_4CH{=}NC_6H_5$ avec le temps.

a,b : hydrolyse et formation en présence de l'excès d'aniline (pH=11,58)

c : hydrolyse en l'absence d'aniline (pH=11,44)

La figure 4 montre nettement l'existence d'un équilibre en présence de l'excès d'aniline.

Lorsque le pH diminue les constantes de vitesse k_1 et k_2 augmentent et on atteint l'équilibre plus rapidement, mais l'équilibre final reste invariant. (figure 5).

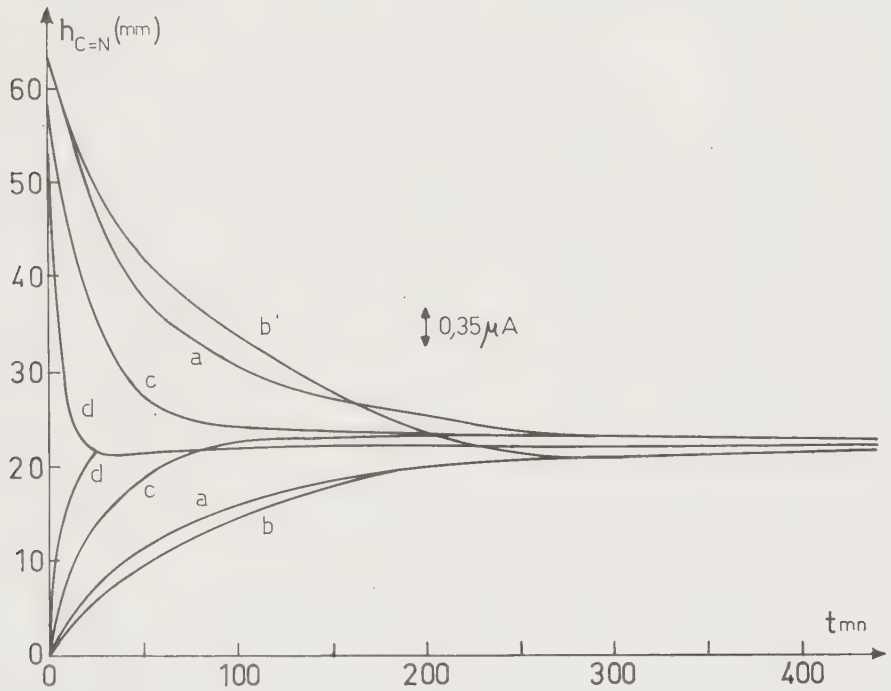


Fig. 5 Evolution avec le temps de la hauteur $h_{C=N}$ lors de l'hydrolyse et de la formation de p-$MeOC_6H_4CH{=}NC_6H_5$ à différents pH :

a : 13,03 ; b : 11,58 ; c : 8,77 ; d : 8,04.

Les constantes brutes d'équilibre

$$K=\frac{|S|}{|B||A|}\ (M/l)^{-1} \qquad (12)$$

où

S : $XC_6H_4CH{=}NC_6H_5$

B : XC_6H_4CHO

A : $C_6H_5NH_2$

sont indiquées au tableau 2 pour X variable à différents pH. On voit que cette constante est quasi invariante avec le pH dans tous les cas.

TABLEAU -2- CONSTANTES D'EQUILIBRE DE FORMATION DES BASES DE SCHIFF : $XC_6H_4CH{=}NC_6H_5$

X=H		X=pMeO		X=pNMe$_2$	
pH	K $(M/l)^{-1}$	pH	K $(M/l)^{-1}$	pH	K $(M/l)^{-1}$
				7,42	1,2
7,81	5,0	8,04	1,8	7,84	1,3
8,38	5,0	8,77	1,9	8,37	1,3
9,36	4,6	9,56	2,0	9,02	1,2
10,09	4,3	9,70	1,8	9,62	1,3
10,47	4,3	10,63	2,1	10,39	1,2
11,33	4,2	11,58	1,8	11,18	1,2
		11,93	1,9	11,81	1,2
		12,99	1,8	12,87	1,3
				13,72	1,2

I - DETERMINATION EXPERIMENTALE DE LA CONSTANTE K.

En principe la constante K peut être déterminée à partir du rapport (h_S/h_B) des hauteurs des vagues de réduction polarographique à l'équilibre.

Toutefois il est indispensable de faire des corrections pour tenir compte de l'effet du pH sur la hauteur de ces vagues.

La hauteur h_S de la vague de la base de SCHIFF est invariante avec le pH (3).

Par contre h_B varie avec le pH pour une même concentration. On sait en effet que la hauteur de la vague d'un aldéhyde décroit nettement lorsque le pH croit (4).

Pour calculer la constante K nous avons toujours pris la hauteur h_B observée entre pH 7 et 9.

Nous avons d'autre part vérifié que les coefficients de diffusion de la base de SCHIFF et de l'aldéhyde qui lui correspond sont sensiblement égaux. Les détails expérimentaux pour les

calculs ont été indiqués antérieurement (5).

Le tableau 3 donne respectivement les concentrations initiales en base de SCHIFF $|S|_0$ ou en aldéhyde $|B|_0$, la concentration de l'aniline $|A|$, les rapports des concentrations à l'équilibre $|S|/|B|$ et la constante K.

TABLEAU - 3

X	$\|S\|_0$ ou $\|B\|_0 M.l^{-1}$	$\|A\|_{M.l^{-1}}$	$\|S\|/\|B\|$	$K_{(M/l)^{-1}}$
H	10^{-3}	0,2	0,87	4,4 ± 0,6
pMeO	10^{-3}	0,2	0,38	1,9 ± 0,1
$pNMe_2$	$0,5.10^{-3}$	0,1	0,12	1,2 ± 0,1

La valeur $K=4,4\ (M/l)^{-1}$ pour X=H est très proche de celle trouvée pour le même composé par KASTENING et ses Col. (6) (K=4,58) dans les mêmes conditions expérimentales. CORDES et JENCKS (7) donnent par ailleurs $K=4,55\ (M/l)^{-1}$ à 25°C pour l'équilibre de formation de $pClC_6H_4CH{=}NC_6H_5$.

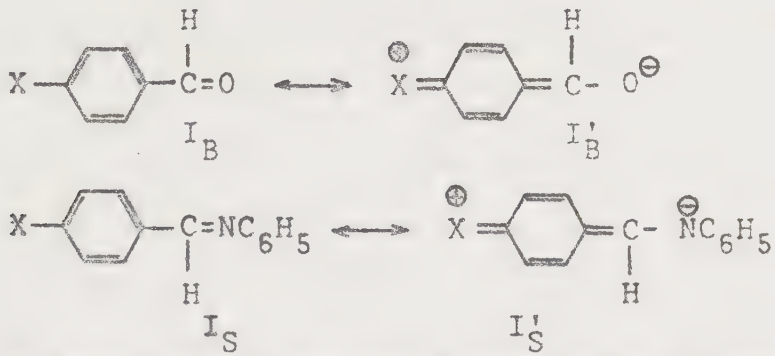
Les valeurs relatives aux trois dérivés que nous avons étudiés donnent une corrélation de HAMMETT acceptable avec une constante de réaction $\rho K = +1,1$ (figure 6 voir page 81).

Il apparait donc que la présence d'un substituant X donneur sur l'aldéhyde diminue la constante.

Ce résultat peut être mis en parallèle avec celui observée par ANDERSON et JENCKS (8) sur l'effet de la structure lors de la formation des semicarbazones. Dans ce dernier cas les composés d'addition sont en effet stabilisés par des substituants électro-attracteurs sur l'aldéhyde.

Notre résultat s'interprête logiquement en considérant l'influence du substituant donneur sur l'énergie de la base de SCHIFF. S.

Les structures limites de l'aldéhyde et des bases de SCHIFF correspondantes sont en effet respectivement I_B, I'_B et I_S et I'_S.



Un substituant donneur a pour effet d'augmenter le poids des structures limites I'_B et I'_S . Or la stucture I'_B apparait plus "confortable" que la stucture I'_S (I'_B est l'analogue d'un anion énolate, I'_S dérive d'une énamine).

Il doit en résulter que toute cause qui augmentera le poids des structures limites I'_B et I'_S élèvera plus l'énergie de l'aldéhyde que celle de la base de SCHIFF correspondante. Ceci revient à dire que cette même cause déplacera l'équilibre en faveur de l'aldéhyde.

II - ETUDE DES COURBES log k=f(pH)

La réaction de formation en présence d'un excès d'aniline admet comme constante de vitesse expérimentale :

$$k_{obs}(mn^{-1}) = k_1|A| + k_2 = \frac{2,3}{t} \log \frac{|S|_e}{|S|_e - |S|_t} \qquad (13)$$

où $|S|_t$ et $|S|_e$ sont les concentrations de la base de SCHIFF au temps t et à l'équilibre respectivement.

$|A|$ est la concentration de l'excès d'aniline supposée constante au cours du temps.

k_1 et k_2 sont respectivement les constantes de formation et d'hydrolyse.

L'équation *(13)* s'écrit en fonction des données analytiques

$$k_{obs}(mn^{-1}) = k_1|A| + k_2 = \frac{2,3}{t} \log \frac{h_S^e}{h_S^e - h_S} \qquad (14)$$

h_S^t et h_S^e sont respectivement les hauteurs du palier de la vague de réduction de la base de SCHIFF à l'instant t et à l'équibre.

La connaissance de $k_{obs}(mn^{-1})$ donnée par l'équation *(14)* et de k_2, constante d'hydrolyse permet d'accéder à la constante vraie k_1 de formation de l'imine.

Les courbes $\log k_1 = f(pH)$ et $\log k_2 = f(pH)$ présentent des morphologies analogues et les accidents remarquables apparaissent sensiblement aux mêmes pH (graphes 7 et 8).

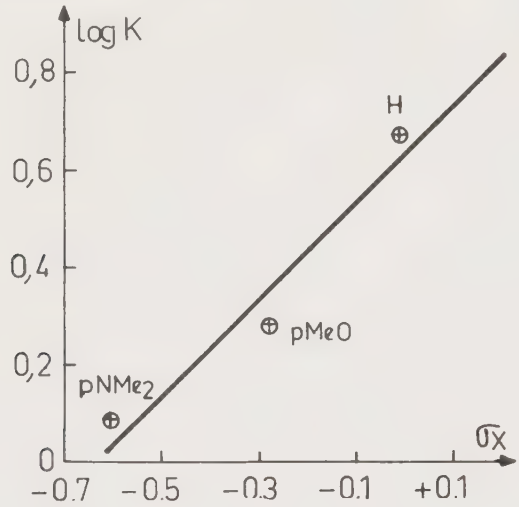


Fig. 6 Corrélation de HAMMETT donnée par les constantes d'équilibre de formation K des bases de SCHIFF $XC_6H_4CH{=}NC_6H_5$ (X : H, p-MeO et p-NMe_2).

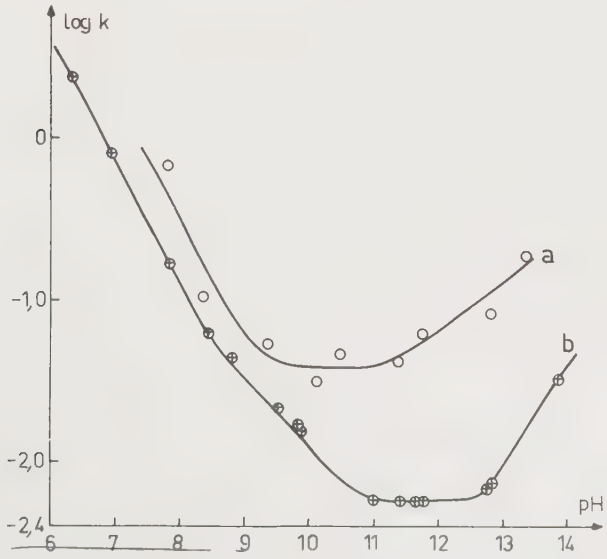
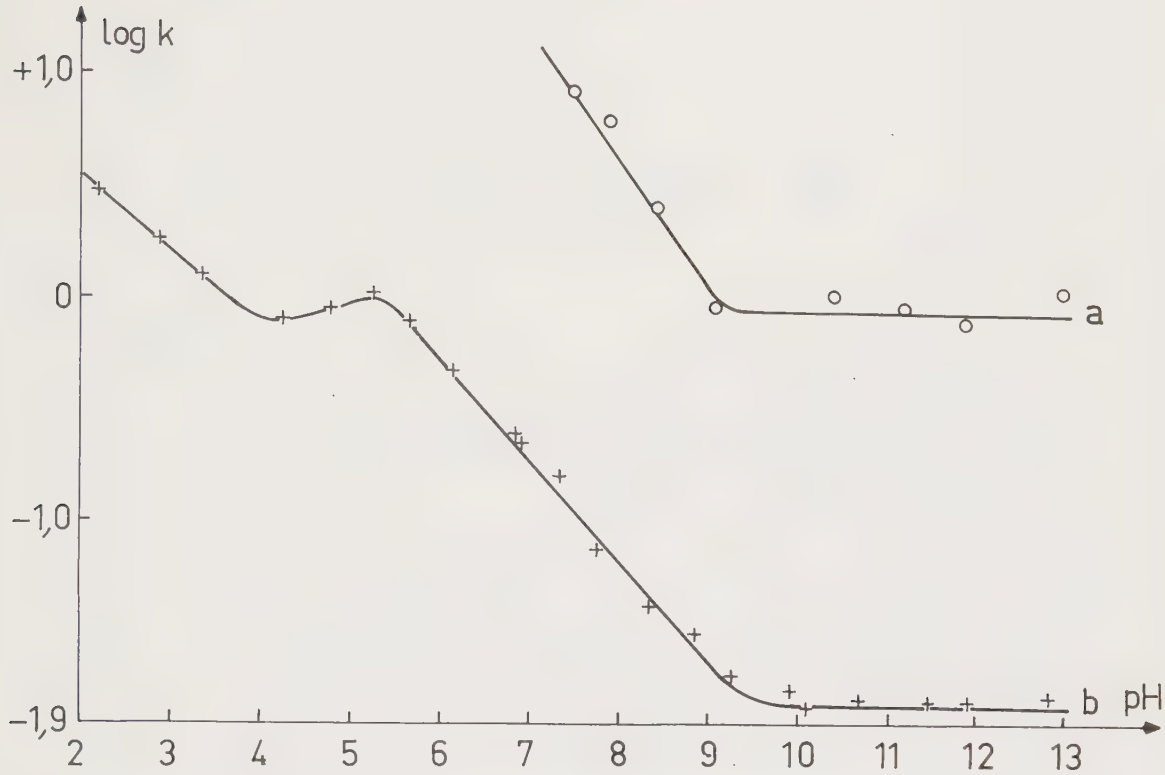


Fig. 7 Formation et hydrolyse de $C_6H_5CH{=}NC_6H_5$

a : Formation : $\log k_1 = f(pH)$; b : Hydrolyse : $\log k_2 = f(pH)$

Fig. 8 Formation et hydrolyse de p-$NMe_2C_6H_4CH{=}NC_6H_5$
a : Formation : $\log k_1 = f(pH)$; b : Hydrolyse : $\log k_2 = f(pH)$.



L'analogie de ces courbes prouve que les réactions évoluent suivant le même mécanisme dans les deux sens et il ne peut d'ailleurs en être autrement compte tenu du principe de la microréversibilité.

CORDES et JENCKS (7) avaient déjà étudié la cinétique de formation de plusieurs composés du même type en milieu acide en présence d'un excès d'aniline. Notre étude réalisée en milieu alcalin complète le travail de ces auteurs. CORDES et JENCKS avaient montré qu'au dessus de pH 4 la déshydratation catalysée du carbinolamine est l'étape déterminante de la réaction de formation.

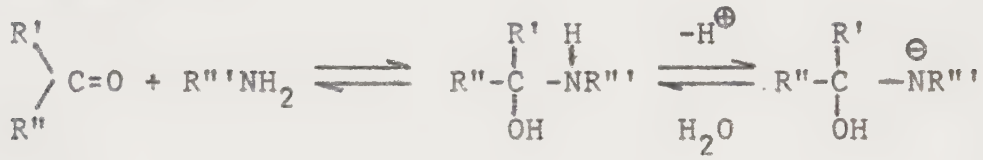
Le principe de microréversibilité confirmé par l'analogie des courbes $\log k_1 = f(pH)$ et $\log k_2 = f(pH)$ permet de proposer les mé-

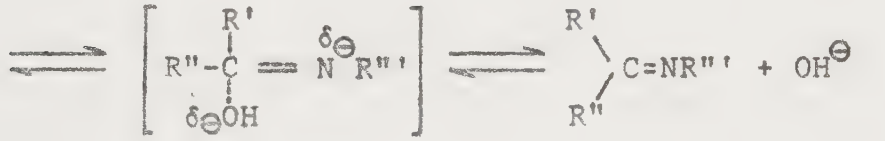
canismes suivants dans les différentes zones.(pour les zones A et P nous avons fait figurer uniquement les étapes déterminantes).

Zone A

Zone P

Zone B





PARTIE EXPERIMENTALE

Les composés ont été préparés en mélangeant des quantités équimoléculaires d'aniline et d'aldéhyde XC_6H_5CHO en l'absence de solvant ou en solution éthanolique.

Leurs caractéristiques sont indiquées dans le tableau 4

TABLEAU -4- $XC_6H_4CH{=}NC_6H_5$

X	Solv. de condens.	Solv. de recristal.	Rdt.	$F_{obs.}$ (°C)	$F_{litt.}$ (°C)	Réf.
H	-	Ethanol	-	51-2	51-2	(9)
o-MeO	-	-id-	70	43	39-40	(10)
p-MeO	-	-id-	68	56	51-2	(10)
p-NMe_2	-	Ethanol Eau(4/1)	20	100	102	(11)
m-NO_2	+	Ethanol	67	65	65,5	(12)
p-NO_2	+	-id-	40	90,5	91	(12)

(-) sans solvant ; (+) solution dans l'éthanol.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. WILLI et R.E. ROBERTSON, *Can. J. Chem.*,1953, 31, 361

(2) R.L. REEVES et W.P. SMITH, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, 85, 724.

(3) L. HOLLECK et B. KASTENING, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* 1956, 60, 127.

(4) L. HOLLECK et H. MARSEN, *Z. Zlektrochem. Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, 1953, 57, 944.

(5) A. MESLI, *Thèse 3ème Cycle*, 1968, P. 55 et suivantes Alger. (Algérie).

(6) B. KASTENING, L. HOLLECK et G.A. MELKONIAN, ,*Z. Elektrochem.*, 1956, 60, 130.

(7) B.H. CORDES et W. P. JENCKS, *J: Am. Chem. Soc.*, 1962, 84, 832.

(8) B.M. ANDERSON et W.P. JENCK, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, 82, 1773.

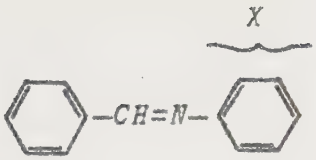
(9) ARTHUR J. VOGEL, *Test Book of pratical organic chemistry*, 1956. Longmans, Green and Co.

(10) N. EBARA, *Bull. Soc. Chem. Japan*, 1961, 34, 1151.

(11) G. SMETS et A. DELVAUX, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1947, 56, 106.

(12) J. HIRES et L. SASKA, *Acta. Univ. Szegediensis., Acta. Physi. et Chem.*, 1958, 4, 116.

CHAPITRE IV

BASES DU TYPE 

I- MORPHOLOGIE GENERALE DES COURBES

Dans la famille des bases substituées sur le reste aniline nous avons étudié l'effet des substituants suivants :

p-OH; o-OH ; p-OMe ; m-CN ; p-CN ;

et également l'effet de compléxation du noyau benzénique par le groupe $Cr(CO)_3$.

Les courbes $\log k_{obs}=f(pH)$ sont reportées sur la figure 1. Les zones A,P et B sont accessibles dans tous les cas.

Notons plus particulièrement que l'étude des composés m-CN et p-CN nous a permis d'obtenir une fraction importante de la zone B.

On observe d'autre part, pour le substituant o-OH, deux caractéristiques spécifiques :

1- le début de la zone P commence dès pH 7.

2- le palier correspond à une vitesse d'hydrolyse anormalement élevée.

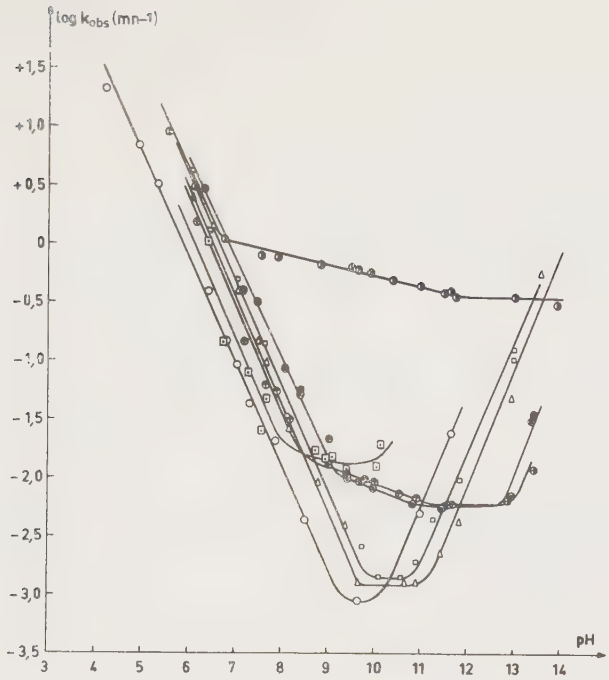


Fig. -1- Hydrolyse des bases de SCHIFF $C_6H_5CH{=}N{-}C_6H_4X$

X = ◐ o-OH ; ⊡ p-OH ; ⊕ p-MeO ; ◉ H ; ◻ p-CN ; Δ m-CN
O π-Cr(CO)$_3$.

Solution hydrométhanolique (30% MeOH) ; Co=10^{-4} M.l^{-1} (concentration initiale de la base) ; KCl 0,09 M.l^{-1} ; gelatine 0,009% ; tampon BR (ou NaOH). T=30°C.

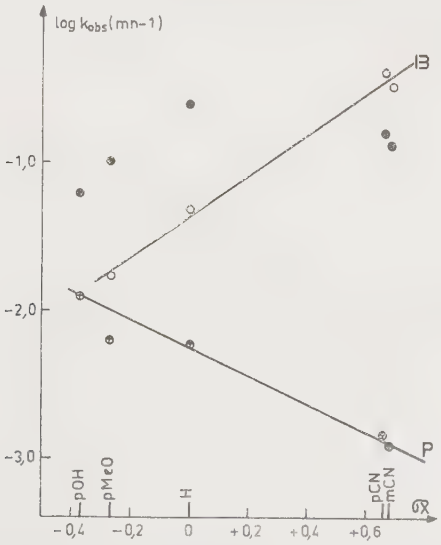


Fig. -2- Corrélation de HAMMETT donnée par les constantes de vitesse d'hydrolyse des bases de SCHIFF $C_6H_5CH{=}NC_6H_4X$.

Zone B : ρ_B=1,51 (pH=13,50) ; Zone P : ρ_P^{obs}=-0,88 ;
Zone A : ● (pH=7,50)

II- INFLUENCE DES SUBSTITUANTS.

Zones B et P

La corrélation de HAMMETT s'applique normalement à cette famille pour les substituants p-MeO, p-OH, p-CN et m-CN en zone B et en zone P (figure 2) ;

La comparaison des valeurs obtenues pour ρ en zone B et P sont respectivement :

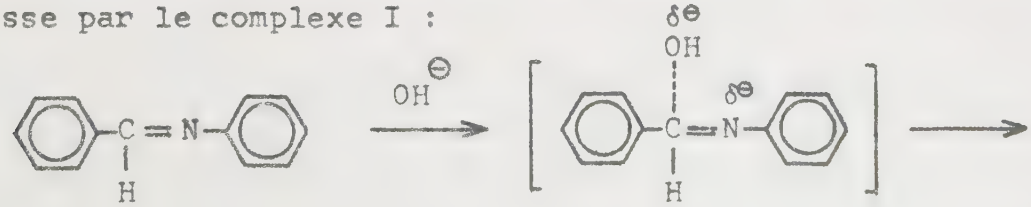
	Substitution sur le reste aldéhyde	Substitution sur le reste aniline
ρ_B	+ 0,9	+ 1,51
ρ_P	- 0,5	- 0,88

Ceci montre que , dans les deux zones considérées, un substituant donné a le même effet quelque soit le noyau aromatique qui le porte.

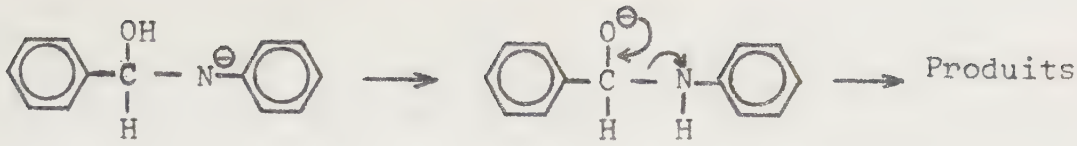
Un résultat analogue a déjà été signalé par REEVES (1) pour les deux séries :

Mais la corrélation de REEVES (respectivement ρ=-0,71 et ρ=-0,81) n'a été établie que pour la seule zone P.

Le résultat que nous obtenons dans la zone B s'interprête correctement si on envisage que le mécanisme opérant dans zone B passe par le complexe I :



(I)



Le complexe (I) apparait en effet quasi symétrique.

Des substituants donneurs augmentent certainement l'énergie de(I)quel que soit le sens de l'apport. Ils doivent donc diminuer les vitesses dans tous les cas.

Des substituants attracteurs doivent de même augmenter la vitesse dans tous les cas.

L'effet est un peu plus grand si la perturbation est portée par le reste aniline (ρ=+1,51 contre +0,90). Ceci prouve vraisemblablement que, dans le complexe de transition, l'incrément apporté sur l'azote est plus déterminant que l'incrément apporté sur le carbone.

La discussion précédente amène toutefois une remarque. V.I. MINKIN et Col. (2) ont montré que,lors de la réaction de quaternisation de l'azote par le bromure d'allyle, une substitution sur le reste aldéhyde amène une perturbation qui peut être corrélée selon HAMMETT en utilisant les constantes σ. Par contre une substitution sur le reste aniline doit être corrélée en utilisant les constantes σ^-. Ils interprétent ce résultat en remarquant que la molécule de base de SCHIFF n'est pas plane mais adopte une conformation qui autorise une conjugaison n-π entre le doublet de l'azote et le système π du noyau du reste aniline.

Pour la réaction d'hydrolyse que nous avons étudié il n'apparait aucune amélioration de la corrélation si on remplace les constantes σ par les constantes σ^-.

La discussion relative à la zone P est plus délicate puisque, dans cette zone, k_{obs} est une constante complexe ($k_{obs} = k_P . K_W / K_{SH^\oplus}$).

Dans le chapitre précédent nous avons admis qu'il y avait prédominance d'un effet sur $K_{SH^\oplus}$. Or là encore pour un substituant donné, l'effet doit être de même signe quel que soit le sens de l'apport. Pour un substituant attracteur il y a augmentation de $K_{SH^\oplus}$ donc diminution de la vitesse.

La différence entre les valeurs de ρ_p dans les deux séries (ρ_p=-0,88 et ρ_p=-0,50) ne nous semble pas suffisante pour pouvoir en tirer des conclusions valables.

Zone A :

Les différences observées dans la zone A semblent assez aléatoires. On notera en particulier que le graphe $\log k_{obs}=f(\sigma)$ est du type non linéaire. On sait que les cas de non linéarité apparaissent soit par suite d'un changement de l'étape déterminante dans un mécanisme global invariant, soit par suite d'un changement de mécanisme (3).

La discussion que nous avons présentée antérieurement a montré la complexité du mécanisme réactionnel dans cette zone. Il n'est donc pas étonnant que dans cette zone, la corrélation de HAMMETT soit en défaut. On peut suggérer que dans cette zone il y a une quasi compensation entre l'effet du substituant sur k_A et sur $K_{SH^{\oplus}}$.

III- ETUDE PARTICULIERE DE LA BASE $Cr(CO)_3C_6H_5N{=}CHC_6H_5$

Des mesures préliminaires conduites sans précautions préalables montraient certaines anomalies dans la morphologie de la courge $\log k_{obs}= f(pH)$ (4).

Nous avons par ailleurs constaté un vieillissement des solutions méthanoliques.La base métallocénique doit donc subir une altération sensible même en solution méthanolique neutre.Cette altération est probablement de nature photochimique car on sait qu'il y a décomplexation photochimique des dérivés du chrome hexacarbonyle.

Si l'on a soin d'opérer les mesures sur des solutions fraichement préparées la courbe obtenue ne présente plus d'anomalies.

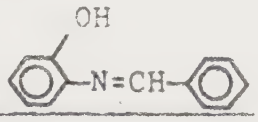
D'autre part sa position relative est conforme à celle attendue. On sait en effet que la complexation du benzène par le groupe $Cr(CO)_3$ a un effet électronique analogue à celui d'une substitution par un groupe électroattracteur tel que NO_2 ou CN.

En supposant que la corrélation de HAMMETT peut être généralisée à une telle perburbation structurale on peut tirer de nos résultats une valeur de la constante de substitution $\sigma_{Cr(CO)_3}$ dans les deux zones P et B (en utilisant respectivement les valeurs ρ_B=1,51 et ρ_P=-0,88 trouvées plus haut).

On trouve :

σ(zone B) = + 0,97 et σ(zone P) = + 0,90

Ces deux valeurs concordent entre elles et elles sont comparables à celles que l'on peut déduire des constantes de dissociation des acides (+0,91) (5)

IV- CAS DE LA BASE 

Les anomalies présentées par cette base ont évidemment comme origine première la présence du substituant OH qui se trouve progressivement remplacé par le groupe $-O^{\ominus}$ lorsqu'on atteint les pH alcalins.

Mais la différence existant entre le dérivé ortho et le dérivé para hydroxylé montre que la seule ionisation n'est pas suffisante pour interpréter le comportement du dérivé o-hydroxylé. Le rapport des vitesses ortho/para à pH 9 est égale à 50. La variation des purs effets électroniques du groupe $O^{\ominus}$ en ortho et en para ne peut justifier une telle différence.

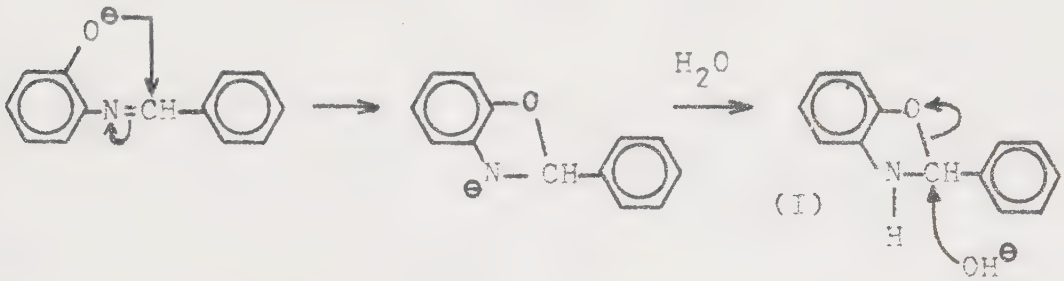
On peut avancer deux hypothèses :

- soit invoquer un effet de champ spécifique au dérivé ortho.
- soit invoquer la possibilité d'une assistance anchimérique.

L'hypothèse d'un seul effet de champ nous semble peu réaliste car, dans une de ses composantes tout au moins, il devrait entrainer un ralentissement de la vitesse par répulsion électrostatique entre l'oxygéne négatif et le nucléophile attaquant. Or on observe un accroissement de la vitesse.

L'hypothèse d'une assistance anchimérique nous apparait plus séduisante.

On peut en effet raisonnablement penser que dans le cas du composé ortho il se formera intermédiairement et spécifiquement un intermédiaire du type benzoxazoline (I)



qui subirait ensuite une attaque nucléophile ultime pour conduire à l'aminoalcool et aux produits ultimes d'hydrolyse.

Mais pour vérifier cette hypothèse il faudrait montrer que le cycle de la benzoxazoline s'ouvre rapidement dans les conditions de la réaction.

PARTIE EXPERIMENTALE

I- PREPARATIONS

Les dérivés portant les substituants o-OH, p-OH, p-MeO, et π-$Cr(CO)_3$ ont été préparés selon les données de la littérature. Leurs caractéristiques sont résumées dans le tableau. 1.

TABLEAU -1- $XC_6H_4N{=}CHC_6H_5$

X	Solv. de Condens.	Solv. de recristal.	Rdt.	$F_{obs.}$ (°C)	$F_{litt.}$ (°C)	Réf.
o-OH	-	Ethanol-Eau (1/1)	60	87-8	89	(6)(7)
p-OH	Acide acétique Eau	Ethanol	64	186-7	163	(8)
p-MeO	-	Ethanol-Eau (4/1)	60	71-2	72	(9)
π-$Cr(CO)_3$*	Ethanol	n-Heptane	70	106-8	110-1	(10)

* π- substituant.

Les dérivés cyanés, non décrits, ont été préparés comme suit :

p-$CNC_6H_4N{=}CHC_6H_5$

Le mélange stoéchimétrique de p.amino-benzonitrile (5g) et de benzaldéhyde (4,48g) dans le toluène est chauffé dans un DEAN-STARK en présence d'une trace d'acide paratoluène sulfonique (PTS).

On arrête l'ébullition lorsque la quantité d'eau théorique a été recueillie.

On élimine ensuite le solvant sous pression réduite. Le résidu solide jaunâtre recristallisé plusieurs fois dans le benzène, fond à 69-71°C.

L'analyse reste médiocre après purification systématique.

Analyse : $C_{14}H_{10}N_2$	Calc. %	:	C 81,07	; H 4,82	; N 13,53
	Tr.	:	80,31	5,02	13,75

m- CN $C_6H_4N{=}CHC_6H_5$

On utilise le mode opératoire précédent mais en remplaçant le solvant toluènique par le benzène.

Après élimination du solvant on obtient une huile jaune orangée qui distille entre 197 et 200°C sous la pression de 1 mmHg environ.

Analyse : $C_{14}H_{10}N_2$	Calc. %	:	C 81,07	; H 4,82	; N 13,53
	Tr.	:	81,43 ;	5,04	13,29

II- CARACTERISTIQUES SPECTROSCOPIQUES

a- ULTRA-VIOLET

Les spectres électroniques des bases de SCHIFF aromatiques présentent en général trois bandes d'absorption (11)(12) :

- Une bande I très intense. Cette bande est attribuée à la transition électronique $\pi \longrightarrow \pi^*$. Elle apparait aux environs de 220 nm.

- Une bande II de moyenne intensité. Elle apparait généralement autour de 260nm. Elle est attribuée à un état localement excité de la moitié benzal C_6H_5-CH=N de la molécule (12).

- Une bande III de faible intensité dont le maxima se situe vers 310nm. On l'attribue à un état excité engageant la totalité de la molécule (11).

Pour notre part nous avons toujours observé ces trois bandes caractéristiques. Les spectres ont été enregistrés dans l'alcool méthylique ($C=10^{-3}M/l$; e=0,05 cm) à la température ambiante sur un spectrophotomètre CARL-ZEISS PMQII à simple faisceau.

Les caractéristiques des composés avec les substituants p-CN et m-CN sont résumés dans le tableau 2.

TABLEAU -2-

X		p-CN	m-CN
I	λ max. (nm)	∿214	214
	ε max.	26 000	34 000
II	λ max. (nm)	275	256
	ε max.	18 700	17 100
III	λ max. (nm)	∿291*	310
	ε max.	11 200	6 640

* épaulement.

Le spectre du composé m-CN correspond à celui attendu.

Par contre pour le dérivé p-CN les bandes II et III sont peu différentes. PITEA et Col. (11) ont observé le même phénomène pour le Benzylidène-p-nitroaniline qui présente une analogie structurale avec le dérivé paracyané.

On peut admettre que la tendance à la coalescence pour les bandes II et III dans le cas où la molécule porte un substituant fortement attracteur (p-NO_2 ou p-CN) est dûe à des facteurs stéréo-électroniques. La présence du substituant attracteur diminue la densité électronique du noyau qui le porte. Il en résulte que les intéractions n, π (entre les électrons n de l'azote et les électrons π du noyau) sont diminués. Ceci diminue la cause qui forçait le noyau à se placer perpendiculairement au plan défini par le reste de la molécule. En dernière analyse il en résulte que la fraction benzal ($C_6H_5CH{=}N$) de cette molécule sera géométriquement différente de celle observée en l'absence de substituant p-NO_2 ou p-CN. Cette géométrie va alors se rapprocher d'une géométrique limite plane du type stilbène. On conçoit alors que les transitions électroniques intéresseront la molécule globale et non plus une fraction déterminée. La spécificité de la bande II doit donc diminuer.

b- INFRA-ROUGE

On sait que le groupe imine C=N absorbe vers 1 620 cm^{-1} (13)(14).

Les spectres des dérivés cyanés en suspension dans des pastilles de KBr, ont été relevés à la température ambiante sur un spectrophotomètre PERKIN-ELMER à double faisceau (modèle 237-B). Les pics d'absorption du groupe azométhiné pour les deux isomères méta et para apparaissent respectivement aux fréquences suivantes :

m-CN : $\nu_{C=N}$ = 1 625 cm^{-1}
p-CN : $\nu_{C=N}$ = 1 628 cm^{-1}

BIBLIOGRAPHIE

(1) R.L. REEVES, *J. Org. Chem.*, 1965, 30, 3129.

(2) V.I. MINKIN et Col., *Tétrahedron*, 1967, 23, 3651.

(3) J.O. SCHRECK, *Chem. Education*, 1971, 48, 103.

(4) A. MESLI, J.P. MONTHEARD et J. TIROUFLET, *Comptes Rendus Sci. PARIS, Série C*, 1971, 272, 1233.

(5) J. BESANCON et J. TIROUFLET, *Rev. Chim. Miné.*, 1968, 5, 363.

(6) MOHLAU, *Zeitsch. f. Farbenindustrie*, 1906, 5, 377.

(7) G. SMETS et A. DELVAUX, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1947, 56, 106.

(8) E. HAEGELE, *Ber.*, 1892, 25, 2753.

(9) P. SCHEITZ, *Ber.*, 1898, 31, 2706.

(10) E. MOSTARDINI, F. CALDERAZZO et R. ERCOLI, *Chim. e Ind.*, 1960, 42, 1231.

(11) D.PITEA, D. GRASSO et G. FAVINI, *Gazz. Chim. Ital.*, 1970, 100(6), 519.

(12) M. ASHRAF EL.BAYOUMI, M.EL.AASSER et ABDEL-HALIM, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, 93, 586.

(13) J. FABIAN et M. LEGRAND, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1956, 10, 1461.

(14) J. FABIAN, M. LEGRAND et P. POIRIER., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1956, 10, 1499.

CHAPITRE V

BASES DE SCHIFF DERIVEES DE LA PYRIDINE ET DE LA PYRIDINE QUATERNISEE

I-INTRODUCTION

Dans les deux chapitres précédents nous avons vu que des variations structurales sur les deux restes d'une base de SCHIFF entrainaient des déplacements globaux des zones A,P et B des courbes d'hydrolyse. Mais la morphologie générale de la courbe reste inchangée sauf si la modification structurale porte des groupements susceptibles de dissociation (goupes -OH ou $-NMe_2$).

Poursuivant une recherche systématique de structures aptes à grouper sur un même substrat l'ensemble des accidents prévisibles dans les courbes logk =f(pH) nous avons synthétisé et étudié diverses bases de SCHIFF dérivées de la pyridine ou de la pyridine quaternisée.

Le choix de ces substrats n'est pas indifférent. A priori un substrat portant un reste pyridinique, présente potentiellement des caractéristiques spécifiques.

1- Tout d'abord le noyau pyridinique est susceptible de protonation à l'azote et on pourrait attendre des perturbations notables au voisinage des pK correspondants.

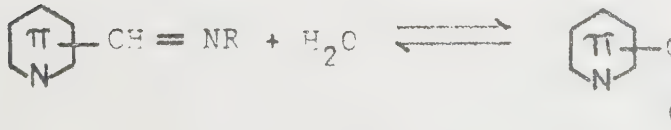
2- L'électroaffinité du reste pyridine est nettement différente de celle du noyau phényle et cette électronégativité varie avec la nature du sommet pyridinique intéressé.

3- Il est possible de quaterniser l'azote pyridinique. Cette possibilité apparait intéressante à un double point de vue. Elle permet tout d'abord de simuler le comportement de l'ion pyridinium en éliminant les perturbations inhérentes à l'existence de l'équilibre pyridine- ion pyridinium. Elle autorise en conséquence l'étude de l'effet d'une charge positive sur le substrat. On pouvait espérer à priori, qu'une telle perturbation déplacerait suffisamment la courbe d'hydrolyse pour atteindre une partie importante de la branche B de catalyse basique. Nous avons certes déjà obtenu un déplacement de ce type en utilisant des substituants électroattracteurs sur le noyau benzénique, mais ce déplacement reste faible.

4- Mais nous espérions surtout que la série des substrats portant un reste pyridinique présenterait des cas favorables pour l'isolement du carbinolamine intermédiaire dans le mécanisme de l'hydrolyse.

On sait en effet que les hydrates des pyridinaldéhydes sont remarquablement stables dans certains cas (1). Il apparaitrait donc logique de penser qu'à l'équilibre d'hydratation (I) des pyridinaldéhydes doit correspondre un équilibre d'hydratation correspondant (II) pour les bases de SCHIFF qui en dérivent :

(I)



(II)

Une étude préliminaire nous a tout d'abord montré que l'hypothèse de départ 4 n'était pas vérifiée :

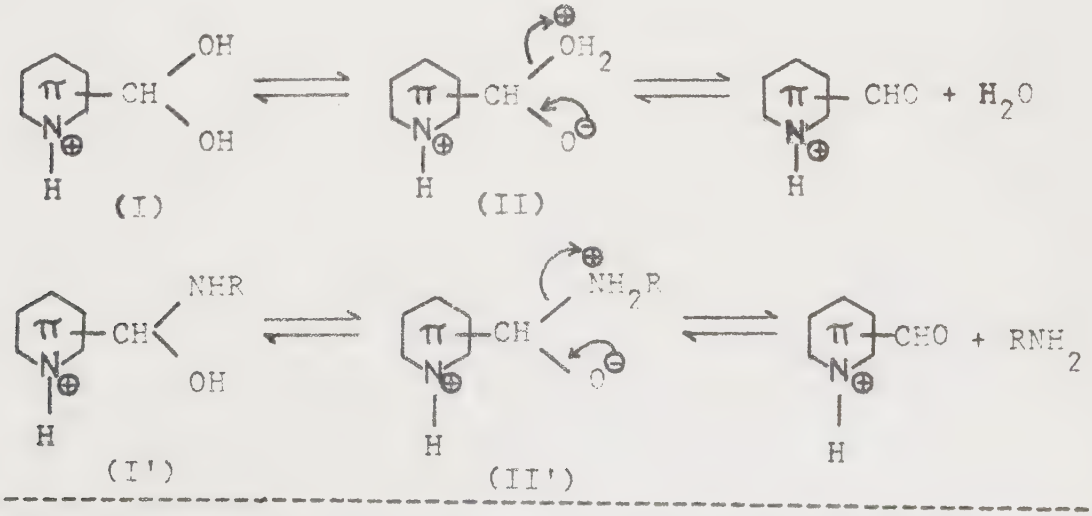
Nous avons tracé pour toutes les bases de SCHIFF dérivées de la pyridine (quaternisée ou non) les polarogrammes à divers pH et extrapolé la hauteur de la vague polarographique à l'instant zéro pour éliminer l'effet cinétique.

La hauteur de la vague extrapolée* à l'instant zéro apparait dans tous les cas quasi invariante avec le pH (graphiques 1 à 3).

Ce résultat contraste singulièrement avec le comportement des aldéhydes correspondants. Afin de comparaison nous avons reporté sur divers graphiques la variation de la hauteur de la vague de l'aldéhyde correspondante. On trouvera dans la thèse de LAVIRON (1) l'étude physico-chimique complète du problème de l'hydratation des pyridinaldéhydes et de leurs dérivés quaternisés.

Le contraste signalé nous semble justiciable d'une interprétation relativement simple :

Si l'on met en parallèle le bilan global qui permet de passer soit de l'hydrate, soit du carbinolamine à l'aldéhyde on remarque une différence essentielle dans l'une des étapes:



Il est important de noter que l'extrapolation a été faite en utilisant la seule portion linéaire du graphe log h=f(t). Il est indiscutable que la valeur ainsi obtenue ne représente pas la valeur exacte à l'instant o, car elle ne tient pas compte de la dérive importante que l'on observe dans certains cas au début de la réaction. Nous reportons le lecteur à

Fig. 1 Sensibilité : 1,25µA/250mm

1* α-$CH_3\overset{\oplus}{N}C_5H_4CHO, I^{\ominus}$

2 α-$CH_3\overset{\oplus}{N}C_5H_4CH{=}NC_6H_5, I^{\ominus}$

3 α-$NC_5H_4CH{=}NC_6H_5$

(1 et 2 : cellule A ; H : 37cm ; 3 : A ; H= 49,7 cm.)

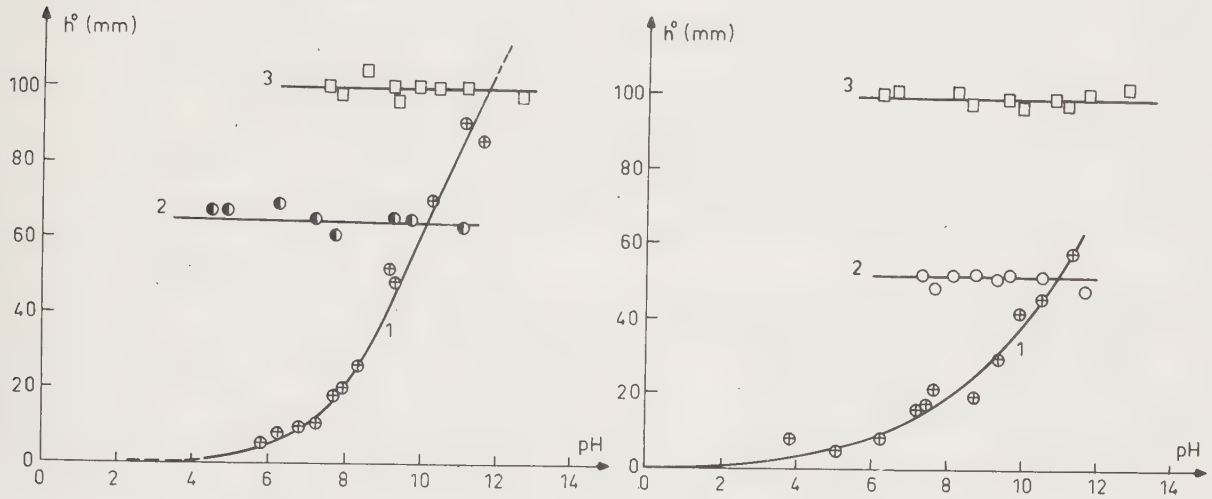
Fig. 2 Sensibilité : 1,25µA/250mm

1* γ-$CH_3\overset{\oplus}{N}C_5H_4CHO, I^{\ominus}$

2 γ-$CH_3\overset{\oplus}{N}C_5H_4CH{=}NC_6H_5, I^{\ominus}$

3 γ-$NC_5H_4CH{=}NC_6H_5$

(1, 2 et 3 : cellule A H = 37cm.)



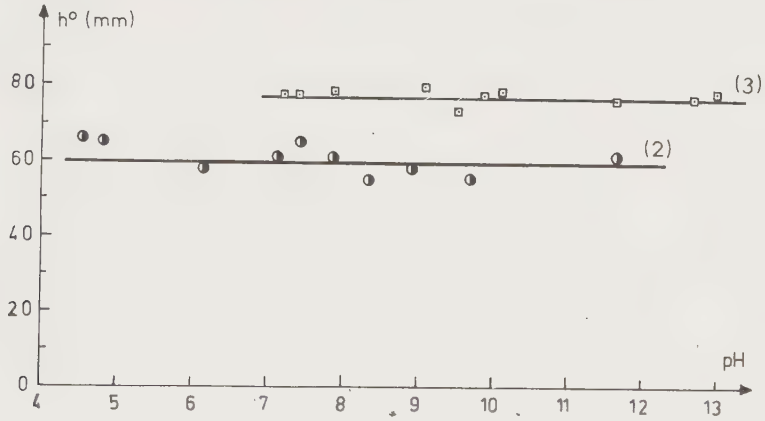


Fig. 3 Sensibilité : 2,5 µA/250mm

2 β-$CH_3\overset{\oplus}{N}C_5H_4CH{=}NC_6H_5, I^{\ominus}$

3 β-$NC_5H_4CH{=}NC_6H_5$

(2 et 3 : cellule A : H = 37cm.)

Courbes h°(mm)=f(pH) (h° hauteur de la vague C=N extrapolée à l'instant initial). Solution hydrométhanolique (30% MeOH) ; $Co=10^{-4}M.l^{-1}$ (concentration initiale de la base) ; KCl 0,09 $M.l^{-1}$; gélatine 0,009% ; tampons BR (ou NaOH) ; T=30°C.

*$h_{C=O}$ hauteur de la vague de l'aldéhyde dans les mêmes conditions.

Si on part de l'hydrate (I) l'une des étapes (I⟶II) exige le transfert d'un proton de l'un des hydroxyles sur le deuxième oxygène.

Si on part du carbinolamine (I') l'une des étape (I'⟶II') exige le transfert d'un proton de l'hydroxyle vers l'azote du groupe NHR.

Il apparait indiscutable que le transfert sera beaucoup plus difficile dans le cas de l'hydrate d'aldéhyde que dans le cas du carbinolamine puisque la basicité du site -NHR est certainement plus forte que celle de -OH.

La différence essentielle existant entre l'aldéhyde et la base de SCHIFF, pour ce qui concerne le phénomène d'hydratation, tient donc à la stabilité relative des deux formes hydratées.

Celle qui dérive de la base de SCHIFF se décompose avec une vitesse supérieure à sa vitesse de formation.

Nous en conclurons que, malgré la présence d'un groupe pyridinique protoné ou quaternisé, favorable à l'hydratation d'une base de SCHIFF on ne peut espérer par ce seul effet isoler ou même mettre en évidence le carbinolamine car il se décompose dès sa formation et ne s'accumule pas dans le milieu réactionnel.*

Nous devons cependant rappeler ici un résultat que nous avons signalé au chapitre II. Les anomalies observées en début d'hydrolyse sont particulièrement nettes pour les bases portant un groupe pyridinique.

Quelques intermédiaires, très instables, ont pû être isolés dans le cas d'amines et d'aldéhydes aromatiques particuliers (exemple : l'aldéhyde trinitrobenzoïque) en l'absence de solvant ou dans des émulsions aqueuses (2)(3)(4)(5)(6). Les intermédiaires ont été isolés soit sous la forme d'une base soit sous la forme d'un sel et ont été caractérisés comme étant des carbinolamines sur la base de l'analyse élémentaire (7)(8).

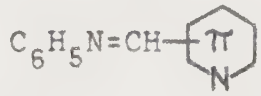
Nous avons discuté ce problème dans le chapitre II en admettant la formation d'un aminoéther en milieu alcoolique ou même hydroalcoolique. Il apparait normal que cet α-aminoéther soit particulièrement favorisé pour les dérivés pyridiniques.

Ces remarques faites au chapitre II sur la signification exacte des grandeurs expérimentales que nous avons déterminées dans le cas des dérivés quaternisés à l'azote posent donc le problème de la légitimité des comparaisons directes entre les bases non quaternisées et les bases quaternisées.

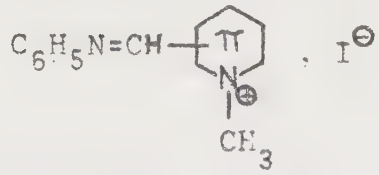
II- MORPHOLOGIE GENERALE DES COURBES D'HYDROLYSE

Le graphique 4 donne les courbes d'hydrolyse relatives à 5 familles :

1. Les bases dérivées des trois pyridinaldéhydes α, β et γ :

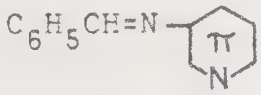


2. Les trois dérivés quaternisés correspondants :

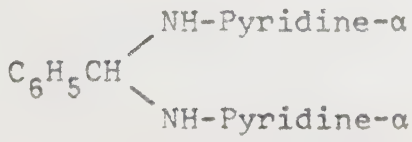


3. Les bases du type n-BuN=CH pyridine

4. La base dérivée de la β-amino-pyridine



5. L'aminal dérivé de l'α-amino-pyridine :



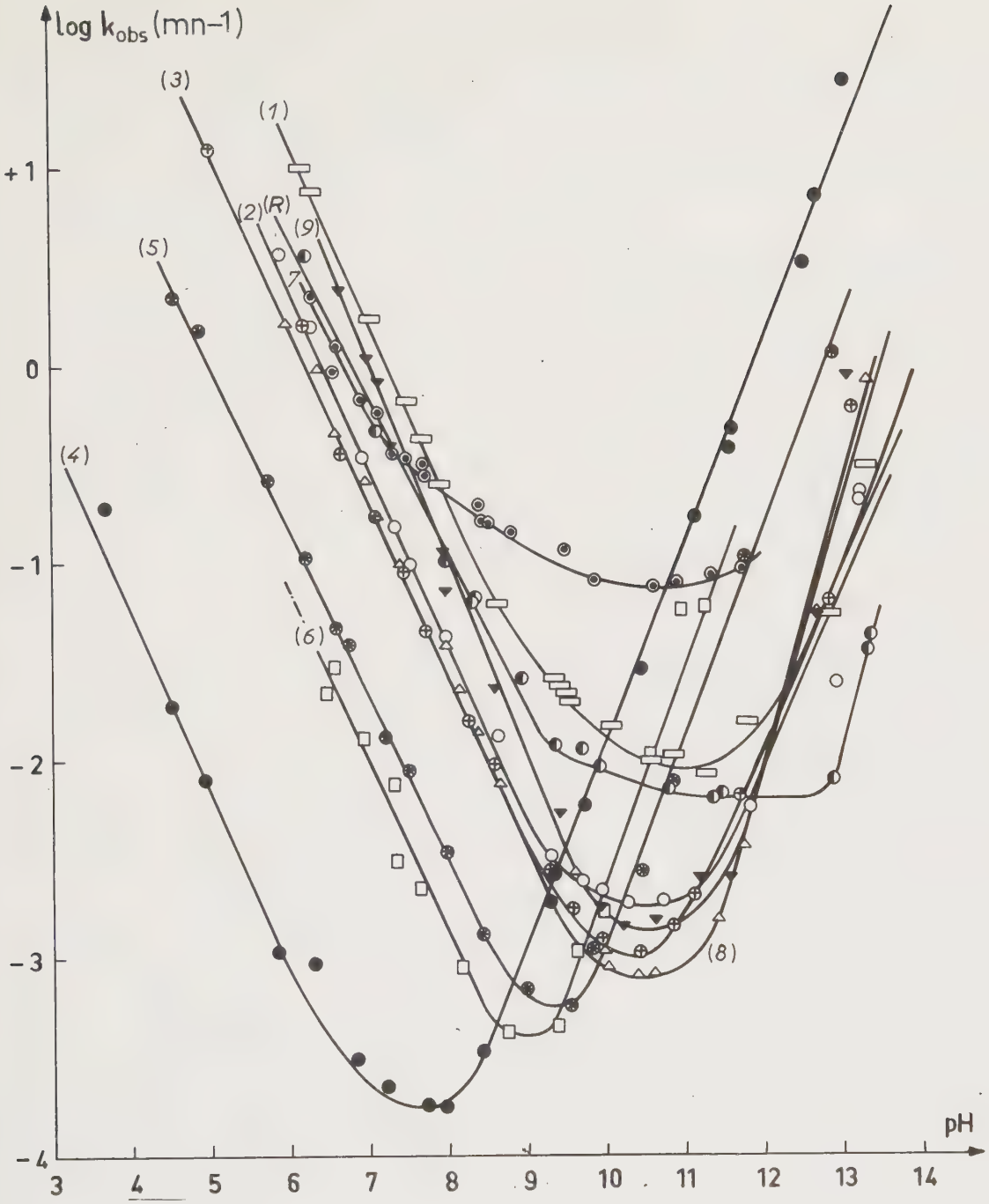


Fig. 4 Hydrolyse des bases de SCHIFF dérivées de la pyridine $NC_5H_4CH{=}NC_6H_5$: (1) : α ; (2) : β ; (3) : γ

$I^{\ominus}$, $CH_3\overset{\oplus}{N}C_5H_4CH{=}NC_6H_5$: (4) : α ; (5) : β ; (6) : γ

$NC_5H_4CH{=}N\text{-}nBu$: (7) : β ; $C_6H_5CH{=}NC_5H_4N$: (8) : β

$C_6H_5CH\ (\alpha\text{-}NC_5H_4NH)_2$: (9) ; $C_6H_5CH{=}NC_6H_5$: (R).

Solution hydrométhanolique (30% MeOH) ; $Co=10^{-4}M.l^{-1}$ (concentration initiale de la base) ; KCl 0,09 $M.l^{-1}$; gélatine 0,009% ; tampons BR (ou NaOH) ; T=30°C.

1°) *Bases dérivées des pyridinaldéhydes.*

Les courbes relatives aux dérivés du β et du γ pyridinaldéhyde se situent dans une zone correspondant à un effet attracteur (figure 4).

Ce premier résultat est conforme au caractère fortement électronégatif des restes pyridiles.

Par contre la courbe relative à la base dérivée de l'α-pyridinaldéhyde se situe légérement au dessus de la courbe correspondant à $C_6H_5CH{=}NC_6H_5$ c'est à dire dans une zone qui correspondrait à un faible effet donneur

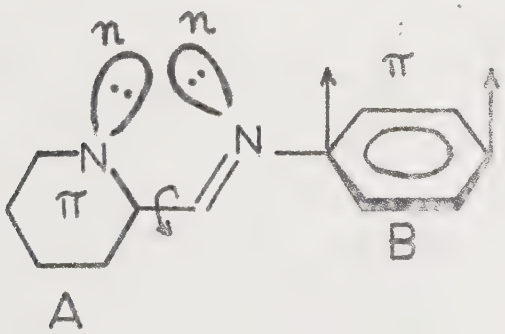
Il y a là une anomalie apparente car on pourrait s'attendre normalement à retrouver un comportement analogue pour les deux bases dérivées de l'α et de la γ-pyridinaldéhyde.

On peut chercher diverses interprétations de ce contraste.

Une interprétation prenant uniquement en considération des effets électroniques sur la molécule substrat ne semble pas réaliste car elle devrait être valable pour le dérivé γ.

Il apparait beaucoup plus raisonnable d'imputer l'anomalie de comportement du dérivé α à des facteurs stéréoélectroniques caractéristiques de la seule position ortho.

Admettons que la conformation <u>normale</u> d'une base de SCHIFF soit celle suggéréepar MINKIN et Col.(9). Dans cette structure il existe une conjugaison ππ entre le noyau A et les électrons π de la liaison C=N , et une conjugaison n π entre le doublet de l'azote du groupe C=N et le système π du noyau B.



Si on considère alors un dérivé de l'α-pyridinaldéhyde il semble possible d'admettre des intéractions du type nn entre le doublet n de l'azote pyridinique et le doublet n de l'azote du groupe C=N.

C'est très vraisemblablement ce dernier type d'intéractions qui doit être responsable du comportement particulier du dérivé α.

Toujours dans le but d'interpréter la réactivité anormale du dérivé α, nous avons appliqué la méthode des orbitales moléculaires de HÜCKEL à la détermination des charges portées par l'azote pyridinique et le carbone du groupe -HC=N- dans les dérivés α et β (10) pour différentes positions du noyau B par rapport au reste de la molécule.

Le résultat des calculs est donné dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU -1-

Charges de l'azote pyridinique $Q_N(\alpha)$ et $Q_N(\beta)$ et du carbone du groupe -CH=N-, $Q_C(\alpha)$ et $Q_C(\beta)$ dans les dérivés α et β

a°	$Q_N(\alpha)$	$Q_N(\beta)$	$Q_C(\alpha)$	$Q_C(\beta)$
0°	-0,1848	-0,1945	0,1549	0,1662
50°	-0,1802	-0,1947	0,1774	0,1855
90°	-0,1766	-0,1949	0,1949	0,2006

a° : Angle que fait le plan du noyau B avec le reste de la molécule.

a=0°: Il n'y a pas de conjugaison n-π entre le doublet n de l'azote de -CH=N- et le système π du noyau aniline B, mais la conjugaison π-π s'étend à toute la molécule englobant aussi le doublet π du groupe -CH=N-.

a=90°:Le noyau aniline B est perpendiculaire au reste de la molécule ; le système π du noyau B est alors indépendant du reste de la molécule.

a=50°:Le noyau B fait un angle de 50° avec le système π restant ; le doublet n de l'azote de -CH=N- se conjugue alors avec le système π du noyau B.

Le tableau 1 montre que l'azote pyridinique du dérivé β est plus négatif que celui du dérivé α. Ce résultat ne dépend pas de la géométrie choisie. Parallèlement, c'est le carbone du groupement -CH=N- du dérivé α qui porte quelque soit la géométrie, la charge positive la plus faible. Le transfert mesomère dans le dérivé α s'effectue donc de l'azote pyridinique vers l'azote azométhinique.

Dans le dérivé β par contre où ce transfert ne peut avoir lieu,la charge de l'azote pyridinique est pratiquement égale à celle de la pyridine elle-même.

En admettant que la réactivité des bases de SCHIFF soit directement liée à l'importance de la charge positive du carbone azométhinique, il apparait que le dérivé β serait plus réactif vis à vis des attaquants nucléophiles que le dérivé α : ce résultat semble contredire l'expérience.

A ce stade on est tenté d'émettre l'hypothèse d'une répulsion nn qui détruirait la conjugaison ππ entre le noyau A et les électrons π de la liaison C=N et annulerait l'effet électronique normal du noyau pyridinique. Cette première hypothèse ne peut être retenue car une telle répulsion entrainerait vraisemblablement une rotation totale de 180° autour de la liaison C-C liant le reste pyridine au carbone du groupe C=N et non une rotation partielle. Or, après rotation de 180° le reste pyridine se trouverait en position normale pour la conjugaison ππ.

Nous suggérons plutôt l'interprétation suivante :

La molécule adopte la conformation indiquée. Cette conformation autorise une intéraction globale complexe n,n,π

entre les doublets des deux atomes d'azote et le système π du noyau B. Ceci entraine une accumulation de charges négatives sur l'azote du groupe C=N donc augmente sa basicité. Or une augmentation de la basicité de cette azote doit entrainer normalement un accroissement de la vitesse dans les zones A et P.

2°) *Composés du type* $C_6H_5N{=}CH{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle \pi}{N^{\oplus}}}$, $I^{\ominus}$

La quaternisation à l'azote du groupe pyridine n'introduit aucun accident apparent dans les courbes d'hydrolyse*.

On peut donc en conclure que la quaternisation à l'azote qui déplace considérablement l'équilibre d'hydratation des pyridinaldéhydes en faveur de l'hydrate, n'a pas un effet comparable pour les bases de SCHIFF, et. si cet effet existe, il n'est pas suffisamment important pour stabiliser la forme carbinolamine.

La quaternisation entraine par contre un effet très marqué sur la vitesse d'hydrolyse dans les différentes zones (figure 4). Il y a un double déplacement global des courbes d'hydrolyse vers les vitesses et les pH faibles. Comparativement aux bases non quaternisées (figure 4) la vitesse décroit en zone A et P et croit en zone B.

La croissance en zone B est particulièrement spectaculaire pour le dérivé α puisque la courbe d'hydrolyse est sensiblement symétrique par rapport à pH7. Ce substrat constitue un cas extrême parmi tous les composés que nous avons étudiés.

Nous avons toutefois observé des anomalies dans le cas des dérivés α et γ. Ces anomalies dont été décrites au chapitre (II).

L'effet de la quaternisation apparait normal. Une quaternisation de l'azote doit en effet entrainer un accroissementde l'électronégativité globale du cycle pyridinique. Il est analogue à l'effet d'un groupe électroattracteur mais beaucoup plus prononcé.

Pour ce qui concerne la position relative des 3 dérivés on note tout d'abord la séquence normale $\alpha < \gamma < \beta$ en zones A et P et une inversion nette $\alpha > \gamma > \beta$ en zone B.

Le dérivé α apparait à nouveau caractéristique compte tenu de la grandeur des déplacements observés. Mais sa position n'est pas à priori anormale.

L'intensité du déplacement observée dans ce cas s'interprête soit en considérant un déplacement électronique le long de la chaine soit un effet de champ direct.

3°) *Composés du type* $n\text{-}C_4H_9N{=}CH$-

Pour les raisons exposées dans la partie expérimentale nous n'avons pu étudier que le dérivé β.

La courbe d'hydrolyse ne présente pas d'anomalie remarquable (figure 4). Notons seulement une vitesse d'hydrolyse très élevée en milieu basique et une absence de zone B. Ce comportement est caractéristique d'une base dérivée d'amine aliphatique .

4°) *Bases dérivées des aminopyridines*

La courbe d'hydrolyse du dérivé de la β-aminopyridine se situe sensiblement dans la même zone que celle du dérivé $C_6H_5CH{=}NC_6H_4CN$ (figure 4).

Ce résultat indique que si l'on fait une variation sur le reste amine en utilisant le noyau pyridine :

1- L'effet est normalement comparable à celui apporté par un groupe attracteur.

2- Cet effet est du même signe que celui observé lors d'une variation sur le reste aldéhyde.

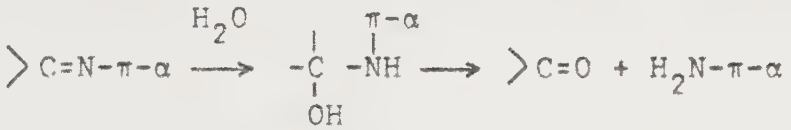
Ce dernier résultat est analogue à celui que nous avons observé pour des substitutions sur les noyaux aromatiques.

Nous avons en effet indiqué dans les chapitres précédents que les valeurs de ρ de la corrélation de HAMMETT ont une valeur comparable et de même signe pour les deux sites de perturbations.

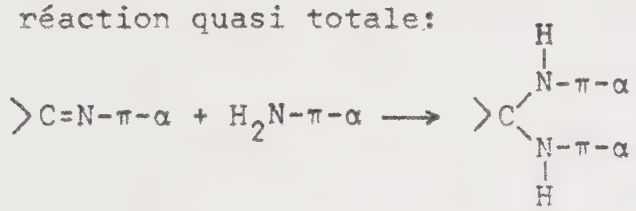
5°) *L'aminal dérivé de l'α-aminopyridine* $C_6H_5CH(NH\text{-}Pyridine\text{-}\alpha)_2$

Les résultats expérimentaux semblent compatibles avec le bilan réactionnel global suivant :

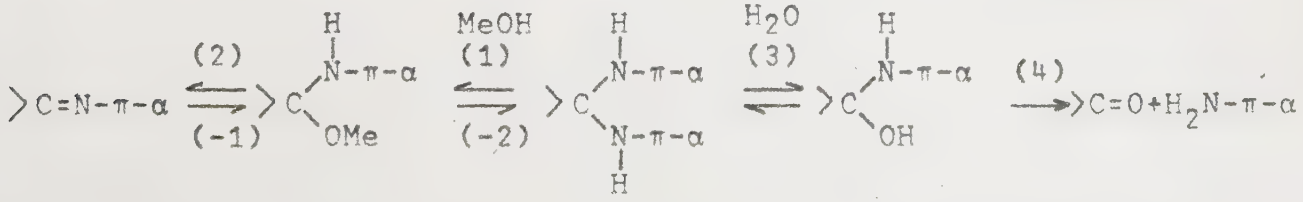
En présence de faibles quantités d'eau, c'est à dire pour des proportions sensiblement stoechiométriques il y a tout d'abord transformation de l'imine en aldéhyde et amino-pyridine:



La mobilité particulière de l'hydrogéne de l'aminopyridine permet l'addition de l'aminopyridine formée sur la base de SCHIFF par une réaction quasi totale:



Si l'on met ensuite cet aminal en présence d'une solution hydrométhanolique on assiste à une transformation complexe du type :



Ceci explique :

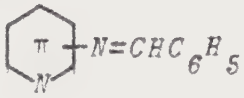
1°) L'apparition de la vague de l'imine par dissolution de l'aminal dans le milieu réactionnel (réactions (1) et (2)).

2°) Puis ensuite sa disparition progressive selon la voie (-1) $\longrightarrow$ (-2) $\longrightarrow$ (3) $\longrightarrow$ (4).

L'irréversibilité de la réaction (4) conduit finalement à une disparition totale de l'imine.

PARTIE EXPERIMENTALE

I- PREPARATIONS DES COMPOSES

a) Bases du type 

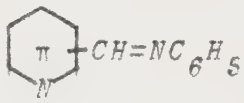
Les dérivés des α et β aminopyridines ont été préparés selon les données de la littérature (11)(12).

Ce sont des huiles jaunes claires facilement distillables.

La base α, très hygroscopique, se transforme rapidement en aminal (11) à l'air libre selon la réaction :

$$2\ \alpha\text{-}NC_5H_4N{=}CHC_6H_5 \xrightarrow{H_2O} (\alpha\text{-}NC_5H_4NH)_2CHC_6H_5 + C_6H_5CHO$$

L'aminal obtenu, recristallisé dans le benzène, fond à 110-2°C (litt.109°C).

b) Bases du type 

La base α a été préparée selon les données de la littérature (12). C'est un solide jaune clair fondant à F = 37,5 - 38,5°C ($F_{litt.}$ = 38,5°C).

Les bases β et γ pour lesquelles nous n'avons trouvé aucune indication dans la littérature ont été préparées selon la technique décrite précédemment (chapitre IV : préparation des dérivés cyanés).

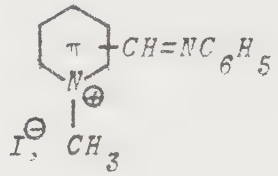
Base β : Huile jaune claire, $Eb_1 \simeq 112\text{-}4$ °C.

Analyse : $C_{12}H_{10}N_2$: Calc% : C 79,09 ; H 5,53 ; N 15,38
Tr : C 79,03 ; H 5,96 ; N 15,17

Base γ : Cristaux marrons , F = 68-9°C

Analyse : $C_{12}H_{10}N_2$: Tr% : C 79,00 ; H 5,62 ; N 15,30

c) *Dérivés ioniques du type*



Ils ont été préparées à partir des iodométhylates des pyridines aldéhydes α, β et γ. Ces derniers ont été obtenus selon GINSBURG et WILSON (13) par action de l'iodure de méthyle sur la pyridine aldéhyde correspondante au sein de l'acétone (14) à la température ordinaire.

L'iodométhylate de pyridinealdéhyde est mis en suspension dans le benzène à reflux avec une quantité équimoléculaire d'aniline et d'une trace d'acide paratoluène sulfonique dans un ballon surmonté d'une trappe de DEAN-STARK. Après 30 à 60 minutes la quantité théorique d'eau est éliminée et le composé ionique cristallise dans le benzène à chaud. On le purifie par recristallisation dans le mélange chloroforme-éther de pétrole.

Dérivé α : Cristaux couleur moutarde ; F=151-2°C

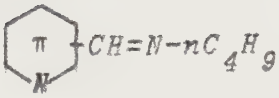
Analyse : $C_{13}H_{13}N_2I$: Calc% : C 48,16 ; H 4,04 ; N 8,64
Tr% : C 48,32 ; H 3,95 ; N 8,69

Dérivé β : Cristaux marrons ; F=139-141°C

Analyse : $C_{13}H_{13}N_2I$: Tr% : C (47,24) ; H 4,18 ; N 8,82

Dérivé γ : Cristaux jaunâtres ; F=156-8°C

Analyse : $C_{13}H_{13}N_2I$: Tr% : C 48,36 ; H 4,19 ; N 8,62

d) Bases du type 

Les bases α, β et γ sont obtenues à partir du mélange équimoléculaire de n-Butylamine et de la pyridine aldéhyde correspondante selon la méthode décrite précédemment (chapitre IV).

Les trois bases sont liquides à la température ordinaire. A notre connaissance seule la base α avait été décrite (15).

Base α : Huile marron.
$Eb_{\sim 1}$ = 90-1°C(litt. Eb_{13} = 115-6°C).

Base β : Huile jaune claire.
$Eb_{\sim 1}$ = 95-7°C.

Base γ : Huile jaune.
$Eb_{\sim 1}$ = 105-6°C.

II- CARACTERISTIQUES SPECTROSCOPIQUES

a) Ultra-Violet

Les spectres ont été enregistrés dans l'alcool méthylique à la température ordinaire (C= 10^{-3} M/l, e= 0,05cm). Le tableau 2 donne la longueur d'onde $\lambda_{max.}$ et $\varepsilon_{max.}$ pour les bandes caractéristiques.

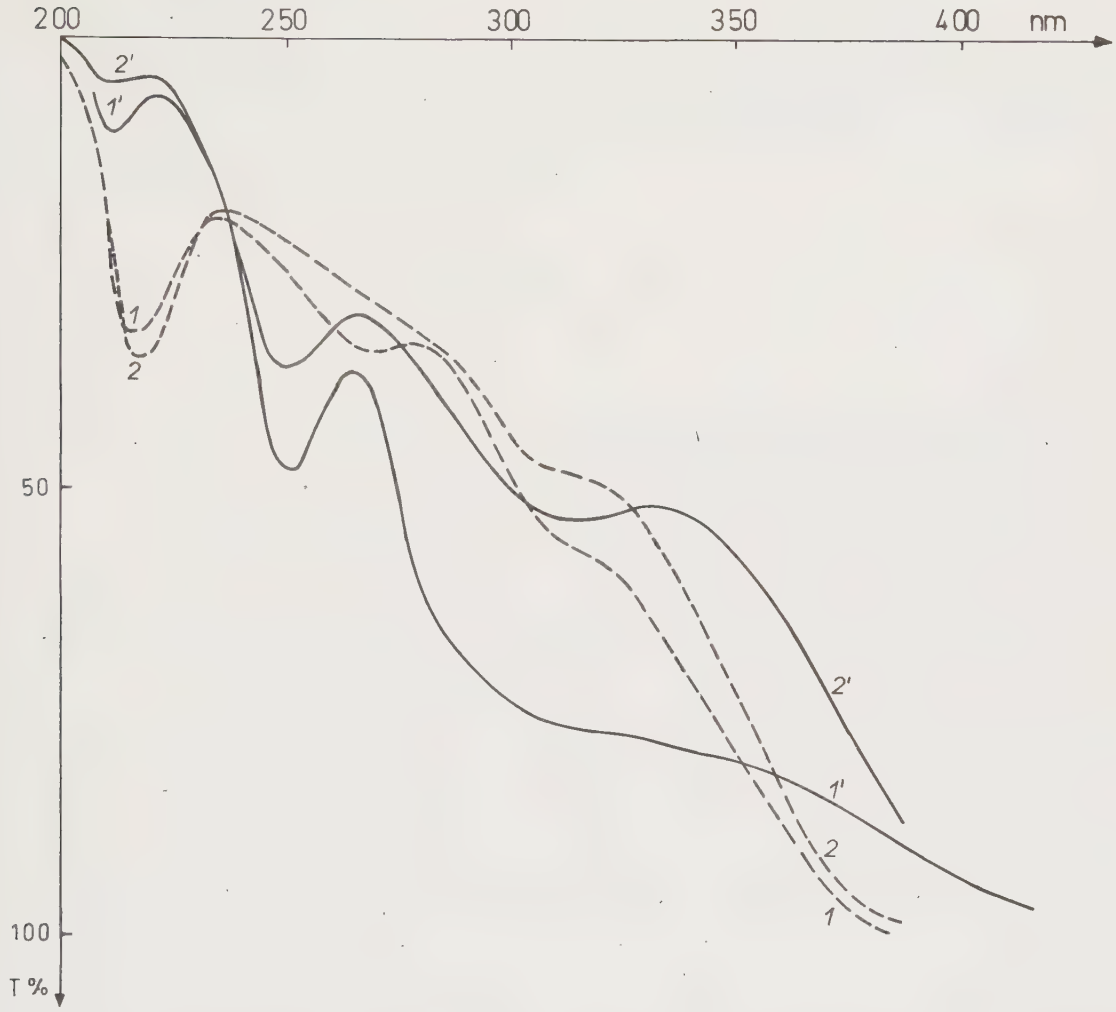
TABLEAU -2-

Dérivés		(A)			(B)			(C)
Isomères		α	β	γ	α	β	γ	β
Bande I	λ_{max}(nm)	235	235	238	221	220	222	
	ε_{max}	13980	14200	12110	22850	26380	22100	
Bande II	λ_{max}(nm)	280	280*	280*	264	267	287	270
	ε_{max}	9370	9370	5848	8520	10040	7180	15550
Bande III	λ_{max}(nm)	320*	318*	335*	335*	330	358	305*
	ε_{max}	4656	6055	2730	2047	5680	4400	9240

* épaulement.

(A) : $NC_5H_4CH{=}NC_6H_5$;(B) : $I^{\ominus},CH_3\overset{\oplus}{N}C_5H_4CH{=}NC_6H_5$;(C) : $C_6H_5CH{=}NC_5H_4N$-β.

Fig. 5 Spectres UV des bases de SCHIFF dérivées de la pyridine $NC_5H_4CH{=}NC_6H_5$: α : courbe 1 ; β : courbe 2.
$I^{\ominus}$, $CH_3\overset{\oplus}{N}C_5H_4CH{=}NC_6H_5$: α :courbe 1' ; β : courbe 2'
(en solution dans le méthanol, concentration : $10^{-3}M.l^{-1}$, e=0,05 cm).



Les spectres des composés (A) et (B) (graphe 5) présentent la même morphologie. Ils différent de celui de la base β-$NC_5H_4N{=}CHC_6H_5$ étudiée par GRAMMATICAKIS (16), qui elle ne présente pas la première bande d'absorption.

Les spectres des familles (A) et (B) s'apparentent nettement à ceux des pyridines aldéhydes correspondants étudiés par LAVIRON (17). Notons toutefois une différence sensible : la bande III, caractéristique d'un état excité engageant toute la molécule est beaucoup plus intense pour les bases de SCHIFF que pour les pyridines aldéhydes

Remarquons enfin que la quaternisation de l'azote pyridinique entraine glogabement un effet hypsochrome sur les bandes I et II et un effet batochrome sur la bande III.

Le spectre de l'échantillon d'aminal que nous avons isolé $(\alpha\text{-}NC_5H_4NH)_2CHC_6H_5$ est identique à celui décrit par GRAMMATICAKIS(16).

b) Infra-rouge

Les spectres ont été enregistrés à la température ambiante dans le chloroforme pour les bases méthylées et dans le tétrachlorure pour les autres. Les caractéristiques spectrales de la bande C=N sont reportées dans le tableau 3.

TABLEAU - 3-

Dérivés	Isomères	$\nu_{C=N}$ cm^{-1}
$NC_5H_4CH{=}NC_6H_5$	α β γ	1630 1625 1628
$I^{\ominus}CH_3\overset{\oplus}{N}C_5H_4CH{=}NC_6H_5$	α β γ	1620 1637 1635
$NC_5H_4CH{=}N\text{-}nBu$	α β γ	1640 1640 1630

On remarque que la bande d'absorption $\nu_{C=N}$ apparait à des valeurs plus élevées pour les dérivés qui présentent un groupe aliphatique lié à l'azote.

Cette régle a déjà été vérifiée dans la famille ArCH=NR : pour R aromatique la bande apparait entre 1626 et 1630 cm^{-1} lorsque R est aliphatique la bande apparait entre 1638 et 1650 cm^{-1} (18).

Les déplacements observés sont liés au phénomène de conjugaison pour les dérivés présentant une substitution aromatique sur l'azote le caractère de double liaison de la liaison C=N est diminué et il en résulte normalement un abaissement du nombre d'onde.

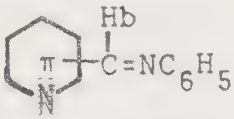
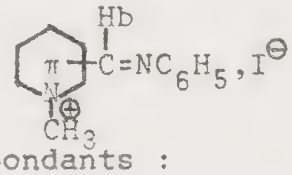
c) RMN

Les spectres RMN ont été relevés sur un appareil VARIAN (T-60-S). Les mesures ont été effectuées sur des échantillons dissous dans le solvant approprié contenant le tétraméthylsilane comme référence interne . La nature du solvant utilisé a été imposé par la solubilité spécifique de chacun des produits.

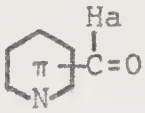
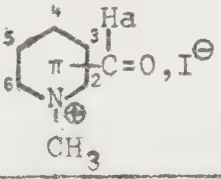
Les principales caractéristiques RMN des pyridinaldéhydes, des pyridinaldéhydes méthylées et des bases de SCHIFF correspondantes sont regroupées dans le tableau 4.

TABLEAU -4-

Caractéristiques RMN des bases de SCHIFF

(I)  et (II) 

et de leurs aldéhydes correspondants :

(I')  et (II') 

Composé	Ha		Hb		CH_3		C_6H_5		Solvant
	m/i	δ	m/i	δ	m/i	δ	m/i	δ	
I'_2	S/1	10,00							CCl_4
I_2			S/1	8,53			S/5	7,23	CCl_4
I'_3	S/1	10,13							$CDCl_3$
I_3			S/1	8,41			S/5	7,25	$CDCl_3$
I'_4	S/1	9,56							Sans
I_4			S/1	8,50			M/5	7,33	CH_3CN
II'_2	S/1	10,30			S/3	4,67			DMSO
II_2			S/1	8,52	S/3	4,10	S/5	7,02	CH_3CN
II'_3	S/1	10,28			S/3	4,50			CH_3CN
II_3			S/1	8,90	S/3	4,47	M/5	7,45	DMSO
II'_4	S/1	10,35			S/3	4,50			CH_3CN
II_4			S/1	8,95	S/3	4,43	S/5	7,50	CH_3CN

m : multiplicité ; i : intensité ; S : singulet ; M : multiplet.

L'étude comparée des spectres des divers composés permet de localiser sans ambiguité les signaux relatifs aux protons Ha, et Hb et les protons des groupes CH_3 et C_6H_5 (figures 6 et 7).

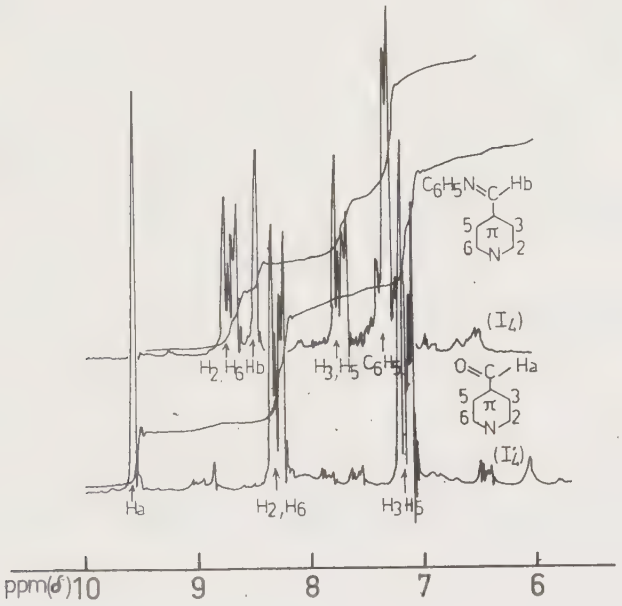


Fig. 6 Spectres RMN de la γ-pyridinaldéhyde (I'_4) et de la base de SCHIFF γ-$NC_5H_4CH{=}NC_6H_5$ (I_4).

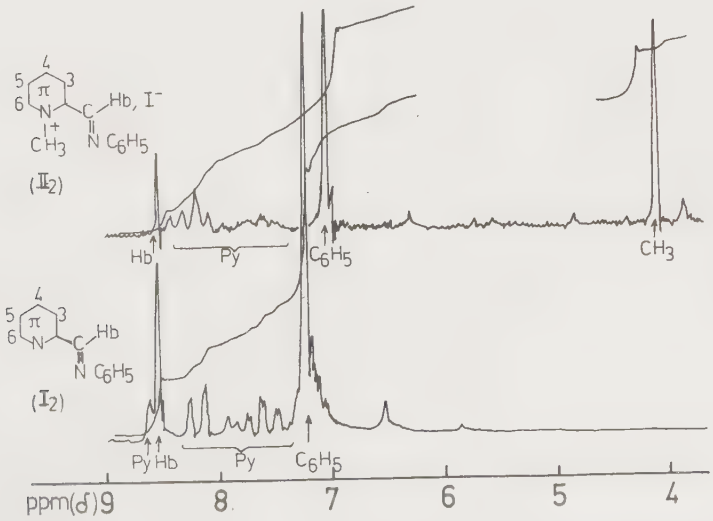


Fig. 7 Spectres RMN des bases de SCHIFF : α-$NC_5H_4CH{=}NC_6H_5$ (I_2) et α-$CH_3\overset{\oplus}{N}C_5H_4CH{=}NC_6H_5$, $I^{\ominus}$ (II_2).

D'autre part les données de la littérature permettent l'identification des signaux respectifs des protons du noyau pyridinique des pyridinaldéhydes qui ont déjà été étudiées (19).

Ces résultats amène les remarques suivantes :

- *Protons aldéhydiques et protons du groupe* $-N=\overset{|}{C}-H$.

L'effet de position du groupe fonctionnel est peu appréciable. Les valeurs ne sont d'ailleurs pas strictement comparables puisque les solvants utilisés sont parfois différents.

L'effet de quaternisation semble plus systèmatique. En général le δ croit lors de la quaternisation.

Les protons $-N=\overset{|}{C}-H$ apparaissent toujours à des δ plus faibles que les protons -CH=O.

- *Protons des groupes* CH_3 *et* C_6H_5.

Ces protons sont peu sensibles à la position du groupe fonctionnel.

- *Constantes de couplage.*

Nous n'avons pas déterminé avec exactitude les constantes de couplage $J_{i,j}$ entre les protons de noyau pyridinique. Toutefois il apparait que ces constantes de couplage sont voisines de celles trouvées dans la littérature pour les pyridinaldéhydes soit sensiblement : $J_{2,3} \simeq J_{4,5} \simeq 5$; $J_{2,4} \simeq J_{4,6} \simeq 2$; $J_{2,5} \simeq J_{3,6} \simeq 1$.

La dispersion des signaux pyridiniques relatifs aux dérivés substitués en 2 (figure 7) reflétent l'importance des constantes de couplage : $J_{3,4} \simeq J_{4,5} \simeq 8$.

BIBLIOGRAPHIE

(1) E. LAVIRON, *Thèses, Université de DIJON ;* N° d'ordre 52, 1961.

(2) A. HANTZSCH et F. KRAFT, *Chem. Ber.*, 1891, 24, 3521.

(3) W. von MILLER et J. PLÖCHL, *Chem. Ber.*, 1892, 24, 2053.

(4) A. HANTZSCH et O. SCHWAB, *Chem. Ber.*, 1901, 34, 832.

(5) O. DIMROTH et R. ZOEPPRITZ, *Chem. Ber.*, 1902, 35, 984.

(6) A. LOWY et E.H. BALZ, *J. Am. Chem. Soc.*, 1921, 43, 341.

(7) R.L. REEVES, *The Chemistry of the Carbonyl Group*, 1966, p.611, Editeur S. PATAÏ. Interscience Publishers(J. WILEY).

(8) J. FASTREZ et A. BRUYLANTS, *Bulletin de la Classe des Sciences (Académie Royale de Belgique)*, 1970, 5(9), 886.

(9) V.I. MINKIN et Col., *Tetrahedron*, 1967, 23, 3651.

(10) A. MESLI et J. GAYOSO, *Publication à paraître.*

(11) J.A. KAYE et I.C. KOGAN, *Rec. trav. Chim.*, 1952, 71, 309.

(12) A. KIRPAL et E. REITER, *Ber.*, 1927, 60, 664.

(13) S. GINSBURG et I.B. WILSON. *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, 79, 481.

(14) F. LAVIRON, *Thèses, Université de DIJON ;* N°d'ordre 52, 1961, p. 10.

(15) E. PROFT, *Chem. Tech,. (BERLIN) ;* 1954, 6, 484.

(16) P. GRAMMATICAKIS, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1959, 5, 480.

(17) E. LAVIRON, *Thèses, Université de DIJON ;* N° d'ordre 52, 1961, p. 24 à 28.

(18) J. FABIAN et Col., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1956, 10, 1499.

(19) H. SUHR, *Anwendungen der Kernmagnetischen Resonanz in der organische Chemie*, 1965, p. 229 Springer Verlag, Berlin.

CHAPITRE VI

BASES DE SCHIFF A SQUELETTE METALLOCENIQUE

I- INTRODUCTION

La découverte des métallocènes a permis au cours des deux dernières decennies d'introduire des paramètres chimiques nouveaux et spécifiques dans le domaine de la chimie aromatoïde. Or l'un des problèmes que nous nous étions posés était de rechercher systèmatiquement des structures "*idéales*" pour atteindre si possible sur le même composé l'ensemble des accidents prévisibles pour les courbes $\log k_{obs}=f(pH)$.

L'introduction d'un squelette métallocénique dans une base de SCHIFF peut à priori apporter deux perturbations :

1- La première est un effet électronique global. On sait par exemple que le squelette ferrocénique est plus électrodonneur que le squelette benzénique et que le squelette benchrotrénique ($Cr(CO)_3C_6H_5$-) par contre est plus électroattracteur et se comporte sensiblement comme un squelette benzénique présentant un groupe nitré en para. Mais on ne peut attendre de ce seul effet des perturbations fondamentales car la grandeur des effets électroniques correspondants reste comparable à ceux que l'on peut simuler en introduisant des groupes donneurs ou accepteurs sur un noyau aromatique non complexé.

2- La deuxième perturbation possible est beaucoup plus spécifique.

On sait en effet que dans toute structure du type Fc-C-A la liaison C-A est singulièrement mobile et que les entités du type Fc $\overset{\oplus}{C}$ sont anormalement stables.

Par exemple les composés du type $FcCH_2X$ sont hydrolysés avec une extrême rapidité. On a même signalé qu'il est possible de réaliser la transformation (1a).

$$Fc\,CH_2OH \xrightarrow[Na(Xylène)]{CH_2(CO_2C_2H_5)_2} FcCH_2\,CH(CO_2C_2H_5)_2$$

D'autre part les $pK_{R^\oplus}$ des alcools du type ferrocénylcarbinol sont très élevés et dans certains cas comparables à ceux des alcools correspondants aux ions tropylium. On a par exemple (1b).

Alcool	$(C_6H_5)_2CHOH$	$(C_6H_5)_3COH$	$FcCH_2OH$	$Fc\overset{C_6H_5}{\overset{\vert}{C}}HOH$	C_7H_7OH
$pK_{R^\oplus}$	-13,3	-6,6	-1,28	+0,4	+4,7

Or dans les mécanismes complexes qui interviennent lors de l'hydrolyse des bases de SCHIFF, que nous avons discutés plus haut, il apparait à certains stades :

- soit des entités portant des charges positives
- soit des ruptures intéressant directement une liaison portée par le carbone en α du squelette support.

On peut donc penser à priori que ces diverses possibilités sont susceptibles d'entrainer des modifications caractéristiques des courbes d'hydrolyse.

Ces prévisions ont été vérifiées dans divers domaines. Plus particulièrement la morphologie de la courbe d'hydrolyse de l'une des bases métallocéniques nous apparaitra un exemple unique où tous les accidents prévisibles sont accessibles dans le domaine situé entre 0 et 14 unités pH.

II- MORPHOLOGIE DES COURBES $\log k_{obs} = f(pH)$

Nous avons effectué des variations sur le site d'attache du squelette métallocénique et sur la nature de ce squelette.

Variation sur le site d'attache

Dans la famille du ferrocène nous avons étudié les trois bases :

$FcCH{=}NC_6H_5$	1
FcCH=N-α naphtyl	2
α-Thiényl CH=NFc	3

Le choix de ces structures est imposé par les facilités de synthèse. Les structures 1 et 2 sont très facilement accessibles car elles dérivent du ferrocénaldéhyde qui s'obtient facilement par formylation du ferrocène.

Par contre la synthèse des bases de SCHIFF du type RCH=NFc est beaucoup plus difficile car elles dérivent de l'aminoferrocène dont on connait les difficultés de préparation. Nous avons choisi le dérivé α-thiényl CH=NFc car c'est la seule base de SCHIFF de ce type qui ait pu être obtenue à l'état cristallisé (2). Ceci nous a obligé à prendre pour référence de comparaison la base α-thiényl $CH{=}NC_6H_5$.

Variation sur la nature du squelette

Outre le squelette ferrocénique nous avons également étudié l'influence du squelette benchrotrénique ($Cr(CO)_3C_6H_5$-) que nous désignerons par B ct.

Dans cette série nous avons de même été limités par les difficultés de synthèse.

Seule la structure Bct $N{=}CHC_6H_5$ est facilement accessible car elle dérive de l'amine benchrotrénique qui est beaucoup plus facile d'accès que l'aldéhyde benchrotrénique.

Dans la série benchrotrénique nous nous sommes d'ailleurs heurté à une difficulté spécifique : les composés benchrotréniques subissent une faible décomposition photochimique en solution et ce phénomène interdit toute étude cinétique précise.

1°) *BASES DU TYPE FcCH=NAr*

Le graphique (1) donne la morphologie générale des courbes.

L'influence du reste métallocénique apparait directement en comparant les deux couples :

$$a \left\{ \begin{array}{l} FcCH{=}NC_6H_5 \\ \\ C_6H_5CH{=}NC_6H_5 \end{array} \right. \quad \text{et} \quad b \left\{ \begin{array}{l} FcCH{=}N\text{-}\alpha\ \text{naphtyl} \\ \\ C_6H_5CH{=}N\text{-}\alpha\ \text{naphtyl} \end{array} \right.$$

Le contraste entre les bases métallocéniques et leurs analogues porte sur deux caractéristiques.

1- Le palier de la zone P est décalé vers les vitesses élevées pour les bases métallocéniques.

2- Ce palier est très élargi pour les bases métallocéniques. Il s'étend jusqu'à pH 14 et la zone basique apparait inaccessible dans ce cas.

Globalement la première caractéristique s'interprête normalement compte tenu de l'effet électronique du reste ferrocényle. On sait en effet que le radical ferrocényle a, comparativement au radical phényle , un effet donneur puisque la ferrocénylamine est une base plus forte que l'aniline (respectivement $K_b=1,55.10^{-9}$ et $K_b=7,2.10^{-11}$ dans des conditions comparables) et que l'acide ferrocéne carboxylique est un acide plus faible que l'acide benzoique (respectivement $pK_a=6,78$ et 6,32). On doit donc s'attendre normalement à trouver la courbe de la base FcCH=NAr dans la zone où se trouve un dérivé tel que $p\text{-}CH_3OC_6H_4CH{=}NAr$.

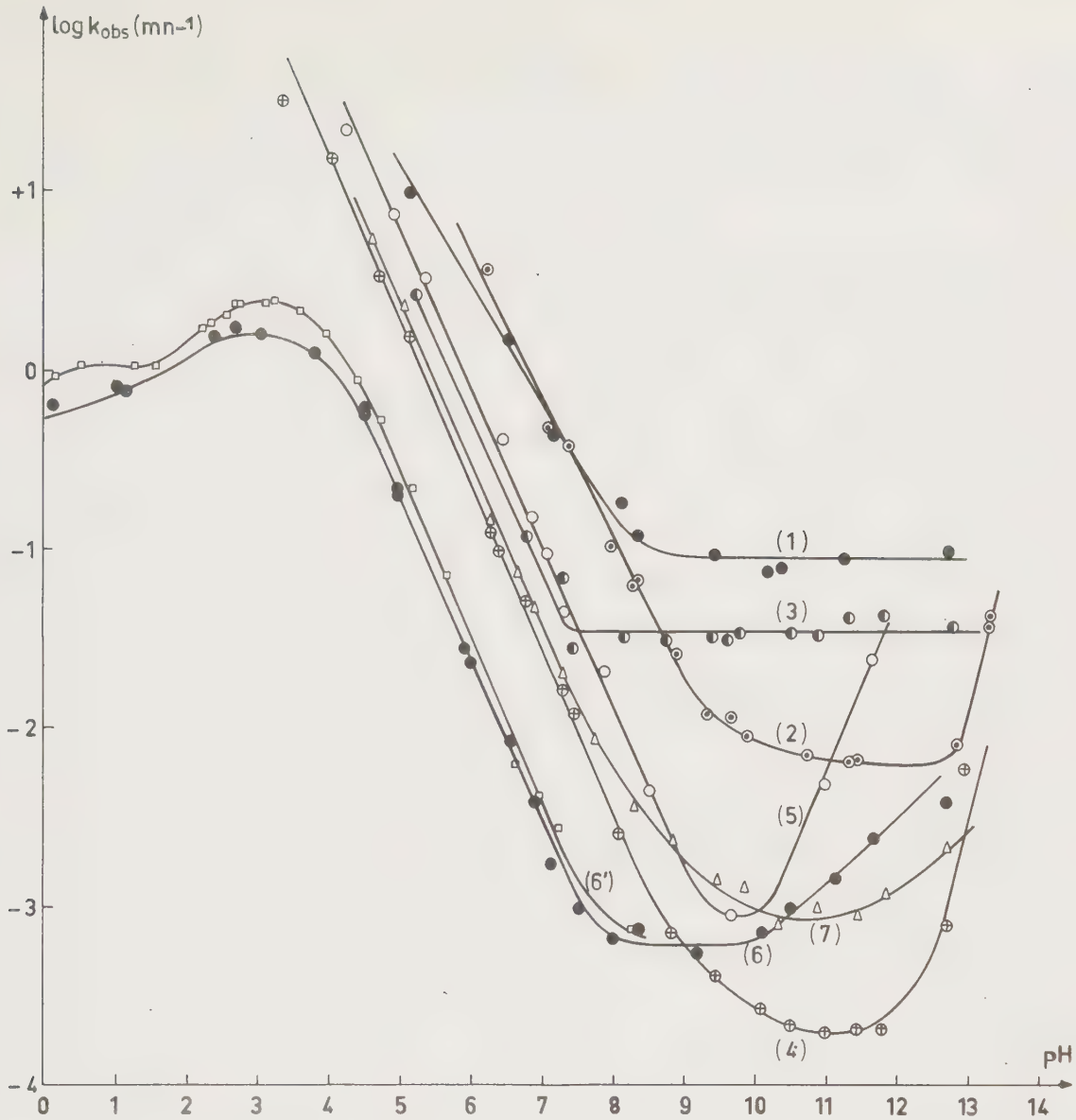


Fig. -1- Hydrolyse des bases de SCHIFF à squelette métallocénique et des composés de référence :

(1) : $FcCH{=}NC_6H_5$

(2) : $C_6H_5CH{=}NC_6H_5$

(5) : $C_6H_5CH{=}NC_6H_5Cr(CO)_3$

(3) : FcCH=N-α-naphtyl*

(4) : $C_6H_5CH{=}N$-α-naphtyl*

(6) : α-thiényl CH=NFc

(6') : α-thiényl CH=NFc (hydrolyse suivie par spectroscopie UV ; $C_o=0{,}5.10^{-4}$ M.l^{-1} ; e=1cm ; λ=324nm.)

(7) : α-thiényl $CH{=}NC_6H_5$

Solution hydrométhanolique (30% MeOH) ; $C_o=10^{-4}$ M.l^{-1} (concentration initiale de la base) ; KCl 0,09 M.l^{-1} ; gélatine 0,009% ; tampons BR (ou NaOH, ou HCl) ; T=30°C.

*mélange réactionnel à 40% MeOH.

On peut remarquer d'autre part que la variation de k_{obs} résulte d'une modification des deux constantes k_1 et $K_{SH}\oplus$ puisque $k_{obs}=k_1/K_{SH}\oplus \times K_W$. Il apparait donc qu'il n'y a pas compensation entre les effets sur k_1 et $K_{SH}\oplus$.

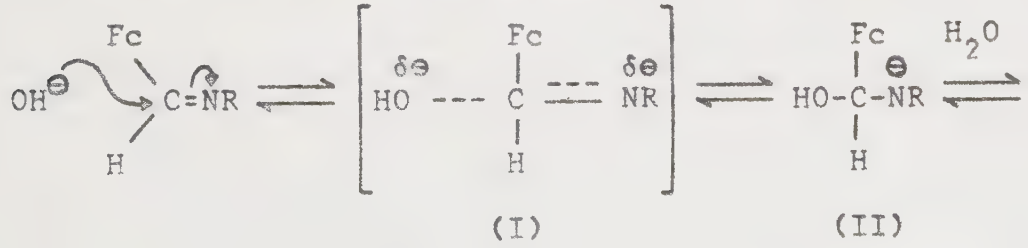
La substitution du groupe phényle par le groupe ferrocényle doit diminuer k_1, mais cette même substitution augmente $1/K_{SH}\oplus$. Et ce deuxième effet surclasse le premier.

Notons accessoirement l'effet de la substitution du groupe α-naphtyl dans le reste amine. Cette substitution entraine une diminution importante de k_{obs} dans le zone P. Elle a un effet analogue à celui que nous avons observé pour des substituant p-CN ou m-CN. Qualitativement cette influence est normale car on sait que la naphtylamine est une base plus faible que l'aniline (respectivement $pK_b=10,08$ et $pK_b=9,42$ dans des conditions comparables) et on peut en déduire que la basicité des bases de SCHIFF suivra la même séquence.

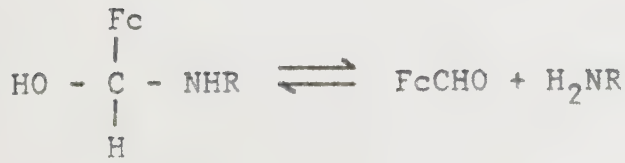
La deuxième caractéristique apportée par la substitution du radical ferrocényle au radical phényle est l'importance du palier basique P. Ceci signifie que la catalyse basique d'hydrolyse de la base libre ne peut opérer dans la zone des pH accessibles pour les bases du type FcCH=NAr.

Pour interpréter ce résultat nous suggérons l'hypothèse suivante :

La catalyse basique spécifique opérant sur la base libre doit se faire selon le mécanisme :



(I) (II)



(III)

Il apparait alors que l'ion "*alcool amidure*" (II) est un intermédiaire essentiel de la réaction. Cette entité est du type Fc CH-OH.
|
A

Or nous avons signalé que toutes les liaisons du type Fc C-OH présentent une labilité exceptionnelle en particulier vis à vis des attaques nucléophiles. On peut alors remarquer que l'ion (II) porte un site nucléophile interne. Il y a tout lieu de croire que si l'entité(II)était générée il y aurait autodécomposition immédiate selon :

Ceci revient à dire que les équilibres indiqués sont fortement déplacés vers la gauche.

A ce raisonnement on pourrait opposer l'argument suivant : la labilité de la liaison Fc CH-A peut intéresser soit la
|
OH

liaison C-OH soit la liaison C-$\overset{\ominus}{N}$R. Cette objection ne peut être retenue car la rupture carbone-azote n'interviendrait pas à ce stade mais au stade ultérieur.

Nous avons signalé plus haut un élargissement du palier pour le dérivé p-NMe_2 $C_6H_4CH{=}NC_6H_5$. Dans ce dernier cas l'origine de l'élargissement est certainement différente : l'effet mésomère du groupe -NMe_2 apporte des charges négatives sur le carbone et l'inhibition de la catalyse basique d'hydrolyse de la base libre se situe vraisemblablement au premier stade.

2°) *BASES DU TYPE Met-N=CHAr* *(Met=radical métallocénique)*

Nous avons étudié l'influence de la substitution métallocénique vers le reste amine sur les deux bases $Cr(CO)_3$ $C_6H_5N{=}CHC_6H_5$ et FcN=CH α-thiényl en comparant les deux couples.

a $\begin{cases} C_6H_5N{=}CHC_6H_5 \\ Cr(CO)_3C_6H_5N{=}CHC_6H_5 \end{cases}$ et b $\begin{cases} C_6H_5N{=}CH\text{-}\alpha\text{-thiényl} \\ FcN{=}CH\text{-}\alpha\text{-thiényl} \end{cases}$

La morphologie de la courbe relative au dérivé benchrotrénique ne présente pas d'accidents remarquables (figure 1).

La courbe est déplacée globalement dans le sens attendu pour un substituant qui serait accepteur sur le noyau benzénique.

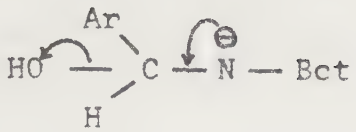
Nous avons indiqué précédemment (chapitre IV) que ce comportement est normal car les données physico-chimiques actuellement connues montrent que la complexation du noyau benzénique par le groupe $Cr(CO)_3$ a des conséquences sensiblement analogues à celles que l'on observe pour un groupe accepteur du type NO_2 ou CN.

Nous rappellerons seulement ici que la valeur trouvée pour $\sigma_{Cr(CO)_3}$ est 0,94 et qu'elle concorde parfaitement avec celle que l'on peut déduire des constantes de dissociation des acides.(3)(4).

Il est d'autre part important de noter que la courbe de la base benchrotrénique ne présente pratiquement pas de palier P et que la zone de catalyse basique d'hydrolyse de la base libre apparait dès pH 10.

L'hypothèse que nous avons avancée plus haut pour interpréter l'allongement du palier reste cohérente. En effet pour le type de base considérée ici il n'existe aucune raison structurale pour invoquer un retour préférentiel de l'ion *"alcool*

amidure" du type :



et cet ion peut évoluer normalement vers la formation de l'amino alcool puis des produits finaux d'hydrolyse.

La morphologie de la courbe relative à la base

apparait remarquable. Pour cette base, et seulement pour cette base, on observe entre pH 0 et pH 14 l'ensemble des accidents possibles.

Rappelons que si l'on admet les conclusions générales de la discussion que nous avons présentée au début de ce travail nous devons avoir les correspondances suivantes (graphe 1).

pH	zone	mécanisme déterminant probable
0-3,2	B'	Vitesse de décomposition du carbinolamine déterminante.
3,2	P'	Maximum correspondant à l'attaque de H_2O sur l'acide conjugué ($H_2O+SH^{\oplus}$)
3,2-8	A	Hydrolyse aqueuse de l'acide conjugué en équilibre avec la base ($H_2O+SH^{\oplus}$ avec $SH^{\oplus} \rightleftharpoons S+H^{\oplus}$)
8-10	P	Palier basique. Hydrolyse alcaline de l'acide conjugué : ($HO^{\ominus}+SH^{\oplus}$ avec $SH^{\oplus} \rightleftharpoons S+H^{\oplus}$)
10-12,5	B	Hydrolyse par catalyse basique de la base non protonée ($S+OH^{\ominus}$).

Zones B' et P'

C'est la possibilité d'accés à cette zone qui apparait la plus remarquable. Nous avons tout d'abord tenu à confirmer son existence effective et nous assurer qu'elle ne provenait pas d'un artefact.

Pour cela nous avons suivi la cinétique de l'hydrolyse par deux méthodes analytiques : la méthode polarographique et la méthode spectroscopique (voir partie expérimentale). Les courbes cinétiques obtenues sont presque confondues dans les zones B', P' et A. Ceci établit indiscutablement l'existence des zones B' et P' pour le composé considéré.

Nous avons ensuite déterminé le pK de la base ferrocénique FcN=CH α-thiényl. Cette valeur déterminée par spectroscopie avec extrapolation à l'instant 0 pour tenir compte du phénomène cinétique, donne sensiblement pK_a(de l'acide conjugué $SH^{\oplus}$) ≃ 3,20

Il apparait donc que cette valeur correspond sensiblement au maximum P' de la courbe d'hydrolyse.

Or on devrait s'attendre à ce que cette valeur coïncide sensiblement avec le point d'inflexion de la zone A soit pH≃5,6. La morphologie en zone A (H_2O + $SH^{\oplus}$ avec $SH^{\oplus} \rightleftharpoons S+H^{\oplus}$) devrait en effet correspondre sensiblement à la courbe de neutralisation de l'acide $SH^{\oplus}$.

La différence entre les valeurs 3,20 et 5,6 est trop élevée pour attribuer la discordance aux seules erreurs expérimentales.

Il faut donc admettre qu'un <u>phénomène spécifique</u> intervient dans le cas étudié vers pH 3,2 puisque normalement, à ce pH, on devrait se trouver au point d'inflexion de la courbe et non sur le maximum.

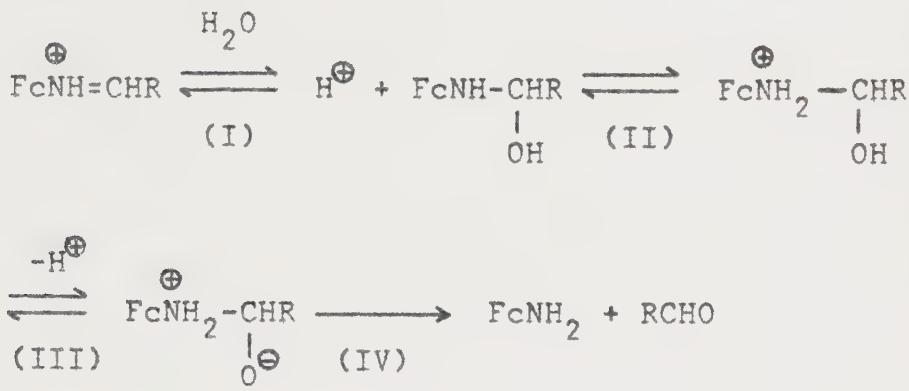
L'interprétation de ce phénomène doit être cherchée dans les propriétés imposées par la présence du squelette ferrocénique puisque tous les autres dérivés des amines aromatoïdes ne présentent pas cette anomalie.

Il apparait indiscutable d'autre part que cette anomalie traduit un changement de mécanisme.

Nous suggérons l'interprétation suivante :

Au dessus de pH 4 le mécanisme déterminant est bien l'hydrolyse de la base protonée.

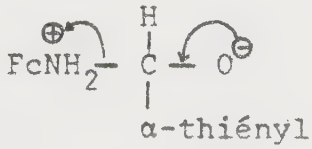
Mais en dessous de pH 4 c'est la décomposition du carbinolamine qui devient l'étape lente et impose la vitesse conformément au schéma :



pH > 4 étape I déterminante
pH < 4 étape IV déterminante.

Nous devons donc finalement interpréter le fait que, pour la base ferrocénique, l'étape IV peut devenir déterminante alors que cette possibilité n'apparait dans aucune autre base.

Cette possibilité trouve une interprétation logique si l'on envisage à nouveau les propriétés propres aux dérivés ferrocéniques: la décomposition du carbinolamine exige le transfert électronique



Or un tel transfert exige un déplacement du doublet de la liaison N-C vers l'azote porté en α du groupe ferrocényle.

Ceci contrarie la tendance normale que l'on observe toujours en série ferrocénique.

En effet la voie normale de l'hétérolyse pour les structures $Fc\overset{|}{\underset{|}{C}}-A$ est du type $Fc\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{\curvearrowright}{A}$ et on peut raisonnablement admettre que cette voie reste privilégiée pour les structures du type $Fc-\overset{|\oplus}{\underset{|}{N}}-A$.

Il revient au même d'ailleurs de dire que la structure qui porte une charge ⊕ sur l'azote ($Fc\overset{\oplus}{N}H_2-C\begin{smallmatrix}H\\ \diagdown\\ O^{\ominus}Th\end{smallmatrix}$) est une structure relativement stable et peu apte à l'hétérolyse.

Pour ce qui concerne enfin la zone comprise entre pH 4 et pH 0 on observe une faible décroissance de $\log k_{obs}$ avec le pH.

Cette décroissance résulte vraisemblablement de l'influence du pH sur l'équilibre III. (5).

Lorsque $|H^{\oplus}|$ croit, cet équilibre est déplacé en faveur de l'entité $Fc\overset{\oplus}{N}H_2-\underset{OH}{\underset{|}{CHR}}$ qui est un précurseur de la forme zwitterion et la quantité effective du zwitterion diminue avec le pH.

Zones A, P et B

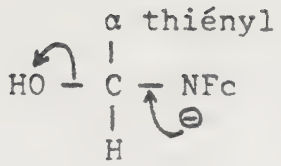
Si l'interprétation proposée ci-dessus est exacte la partie comprise entre pH 4 et 8 représente seulement une fraction de la zone A. La partie supérieure de la zone A (située aux pH inférieurs au pK_a) est masquée.

La zone P apparait par contre normalement.

Nous indiquons toutefois dans la partie expérimentale que les dosages spectroscopiques donnent des valeurs sensiblement plus faibles pour k_{obs} au delà de pH 8.

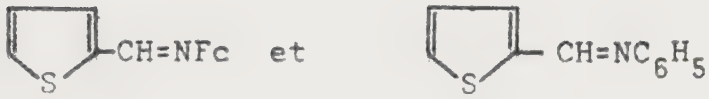
Par contre les dosages polarographiques montrent l'existence du palier P et l'amorce de la zone de catalyse basique ($S+OH^{\ominus}$)

L'existence de cette dernière possibilité n'est pas étonnante dans ce cas. En effet, contrairement à ce qui se passe pour les bases du type FcCH=NR, il n'existe ici aucun paramètre structural qui impose un retour du type :



puisque la liaison -C-OH n'est pas exceptionnellement labile dans ce cas.

Positions relatives des deux courbes d'hydrolyse des bases.



L'hydrolyse de ces deux bases correspond en principe à des mécanismes identiques dans les zones A,P et B. On peut donc comparer directement dans ces zones l'effet des groupes ferrocényle et phényle lorsqu'ils sont portés par le reste amine.

Nous avons vu antérieurement au début de ce chapitre que si ces groupements sont portés par le reste aldéhyde le groupe ferrocényle déplace le palier P vers les vitesses élevées. Ce déplacement est analogue à celui qui serait observé pour un groupement donneur et correspond à l'effet électronique attendu du radical ferrocényle.

Nous avons également établi dans les chapitres précédents que le déplacement par un groupe donné se fait dans le même sens quelque soit le groupe porteur (reste aldéhyde ou reste amine). Mais l'effet est un peu plus grand en zone B si le substituant donneur est porté par le reste amine.

Nous constatons ici que l'effet de substitution d'un phényle par un ferrocényle est très faible dans la zone P.

Action des composés amphiphiles sur les vitesses d'hydolyse.

Dans l'étude critique présentée en introduction nous

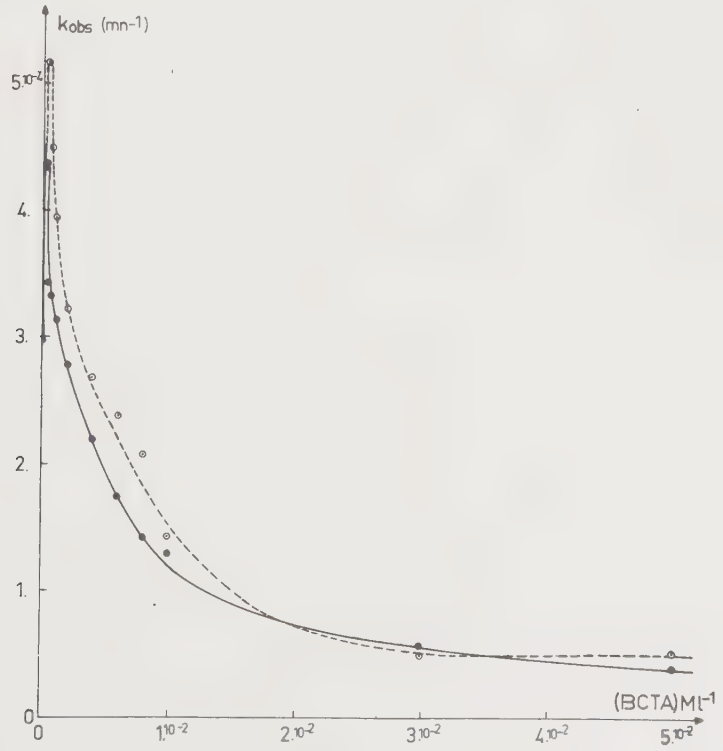
avons indiqué que certains auteurs avaient utilisé le critère de l'action d'un détergent, cationique, anionique, ou éventuellement neutre, sur la constante de vitesse pour appuyer certains mécanismes. En fait les résultats connus à ce jour dans ce domaine sont relativement limités (6)(7).

Nous avons étudié l'action du bromure de N-cétylN-N-N-triméthylammonium (B.C.T.A.) sur la vitesse d'hydrolyse dans deux zones caractéristiques la zone P et la zone B. Rappelons que les étapes déterminantes dans chacune de ces zones sont respectivement :

Zone P : étape déterminante $SH^{\oplus} + OH^{\ominus}$
constante de vitesse observée $k_{obs}=k_p K_W/K_{SH^{\oplus}}$

Zone B : étape déterminante $S + OH^{\ominus}$

Dans les deux cas les courbes donnant k_{obs} en fonction de la concentration en B.C.T.A. sont d'abord légérement croissentes puis décroissent ensuite considérablement (figure 2).



Action du bromure de N-Cétyl, N,N,N-triméthyl-ammonium sur la vitesse d'hydrolyse de la base FcN=CH-α-thiényl en zones P(⊙ : pH 8,97) et B (● : pH 10,87) à T=30°C solution hydro-alcoolique à 30% de MeOH, Co = 10^{-4} $M.l^{-1}$; KCl 0,09 $M.l^{-1}$; gélatine 0,009%.

Pour ce qui concerne les phénomènes observés dans la zone P il faut envisager l'effet sur $K_{SH^{\oplus}}$ et l'effet sur k_p. Une augmentation de la concentration en BCTA augmente $K_{SH^{\oplus}}$ par déplacement de l'équilibre d'ionisation en présence de détergent cationique ($CTA^{\oplus}$) par suite de répulsion électrostatique entre les micelles cationiques contenant l'imine non protonée S et $H^{\oplus}$.

Pour ce qui concerne l'effet sur k_p il faut envisager successivement l'action des faibles concentrations puis l'action de concentrations fortes. Aux très faibles concentrations on peut supposer que $SH^{\oplus}$ est entouré d'un nombre relativement restreint de cations $CTA^{\oplus}$. La charge de ces micelles entraîne une augmentation apparente de la charge au voisinage de $SH^{\oplus}$ et pour conserver l'électroneutralité en ces sites , la concentration locale des ions $OH^{\ominus}$ doit augmenter (effet d'approximation). Cet effet est inverse de celui qui résulte de l'action sur $K_{SH^{\oplus}}$ et il doit donc le surpasser.

Quand la concentration augmente, l'effet"d'approximation" persiste mais le nuage micellaire entourant $SH^{\oplus}$ devient très important et inhibe l'attaque de $OH^{\ominus}$ par raison d'empêchement stérique. Il en résulte qu'aux fortes concentrations deux phénomènes concourent à diminuer la vitesse : l'effet sur $K_{SH^{\oplus}}$ et l'effet sur k_p.

En zone B le seul effet à considérer est l'action sur k_B. Il y a tout d'abord augmentation de la vitesse par effet d'approximation (et cet effet est plus net que dans le cas précédent car l'entité réactive n'est pas chargée et que l'effet sur $K_{SH^{\oplus}}$ n'opére pas) puis diminution par effet d'empêchement stérique.

PARTIE EXPERIMENTALE

I- DETERMINATION DU pKa de FcN=CHα-thiényl

La détermination expérimentale du pKa de l'acide conjugué d'une base de SCHIFF pose des problèmes techniques délicats à cause de l'hydrolyse très rapide de ces composés dans le domaine de pH où s'effectuent les mesures. C'est pourquoi les pKa trouvés dans la littérature intéressent surtout des cétimines du type $Ar_2C=NR$ (R aliphatique)(8)(9)(10) et quelques aldimines d'amines aliphatiques (11)(12)(13).

La littérature est encore moins fournie lorsqu'il s'agit de bases de SCHIFF aromatiques du type $XC_6H_4CH=NC_6H_4Y$ (14)(15)(16).

Parmi les dérivés que nous avons étudiés seul le composé FcN=CHα-thiényl présente des caractéristiques aptes à une détermination puisque la cinétique d'hydrolyse reste relativement lente dans la zone du pKa.

Une étude spectroscopique préliminaire permet d'identifier les bandes d'absorption intéressantes pour la mesure. On se place alors sur le maximum d'absorption et on extrapôle les droites log D=f(t) à l'instant zéro. (D=densité optique corrigée=D_t-D_∞ où D_t et D_∞ sont les densités optiques aux temps t et t=∞.)

Spectre des solutions étudiées :

La figure 3 donne l'évolution du spectre d'une solution hydrométhanolique de la base FcN=CHα-thiényl en fonction du temps au pH 6,70.

Nous avons reporté sur les figures 4 et 5 le spectre de l'aldéhyde, celui d'une solution de la base de SCHIFF en milieu alcoolique et celui de la même base à pH 1,32.

Les données relatives à pH 1,32 sont évidemment approximatives car le pourcentage d'hydrolyse est déjà très élevé à la fin du relevé d'un spectre.

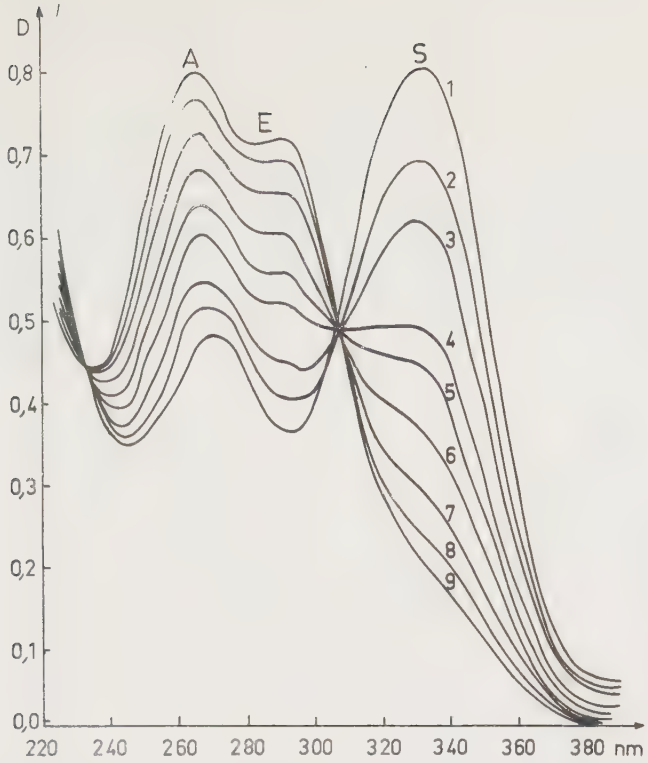


Fig. -3- Evolution du spectre UV de la base α-thiényl CH=NFc en fonction du temps à pH 6,70 :
1 : 3mn ; 2 : 30mn ; 3 : 60mn ; 4 : 86mn ; 5 : 115mn ; 6 : 146mn ; 7 : 180mn ; 8 : 262mn ; 9 : 310mn .
Solution hydrométhanolique (30% MeOH), $C_o=10^{-4}$ M.l^{-1} (concentration initiale de la base) ; BR (pH 6,70) ; KCl 0,09 M.l^{-1} ; gelatine 0,009% ; e=0,5cm.

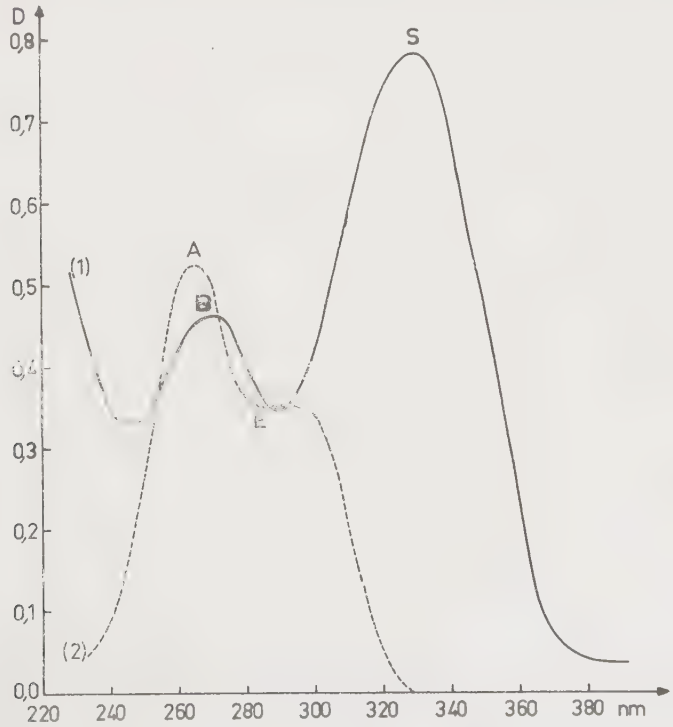
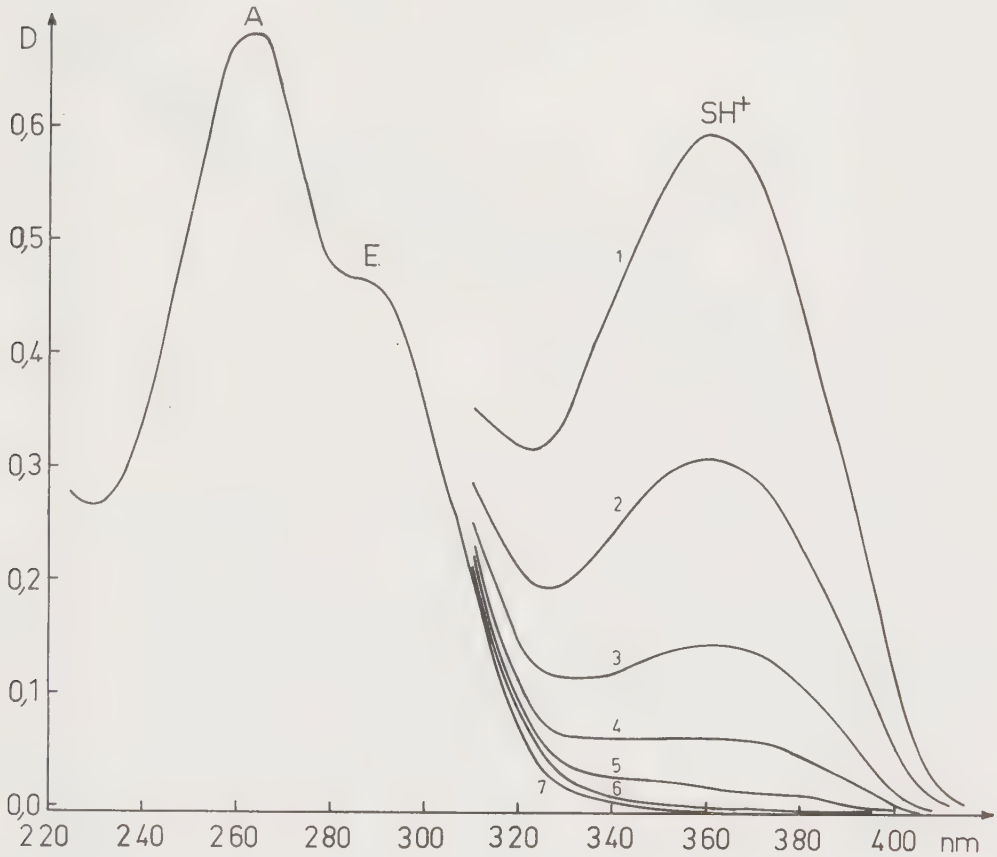


Fig. - 4- Spectres UV de la base α-thiényl CH=NFc (Courbe (1) : en solution dans le méthanol) et de l'aldéhyde α-thiényl CHO (Courbe (2) : en solution hydrométhanolique à 30% en méthanol, KCl 0,09 M.l^{-1}, gélatine 0,009%, pH 6,38).
(concentration : 10^{-4} M.l^{-1} ; e=0,5cm).

'ig. -5- Evolution du spectre UV de la base α-thiényl CH=NFc en fonction du temps à pH 1,32 :
1 : 32 sec. ; 2 : 95 sec. ; 3 : 158 sec. ; 4 : 223 sec. ; 5 : 290 sec. ; 6 : 365 sec. ; 7 : 430 sec.
Solution hydrométhanolique à 30% MeOH, $C_o=10^{-4}$ M.l^{-1} (concentration initiale de la base), HCl (pH 1,32), KCl 0,09 M.l^{-1}, gélatine 0,009%, e=0,5cm.



L'analyse critique de ces différents spectres montre que :

1- La bande d'absorption correspondant à λ_{max}= 330nm est caractéristique de la base libre S. En effet, à un pH donné, elle disparait en fin de réaction, et, d'autre part, elle est absente même en début d'hydrolyse aux pH très acides.

2- Aux pH très acides la bande d'absorption $SH^{\oplus}$ correspondant à λ_{max}= 360nm est caractéristique de la base protonée ; à un pH donné elle disparait complètement en fin de réaction et d'autre part elle est absente des spectres enregistrés en milieu alcalin.

3- La bande A et l'épaulement E sont caractéristiques de l'aldéhyde : ils existent en effet dans le spectre de l'aldéhyde pur et apparaissent progressivement en cours d'hydrolyse.

Le pKa de l'acide conjugué de la base peut être déterminé de deux façons :

1- En traçant D^o_S et $D^o_{SH^\oplus}$ (densités optiques des bandes S et $SH^\oplus$ respectivement extrapolées à l'instant zéro :(figures 6 et 7) en fonction du pH (figure 8). On trouve pKa=3,15 à 30°C.

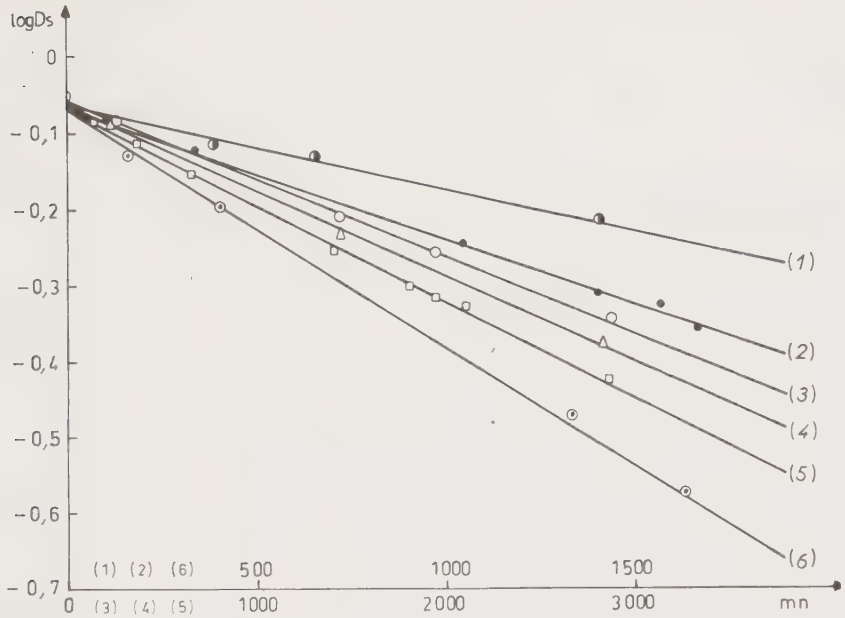


Fig. -6- Droites log D_S=f(tmn) (D_S densité optique mesurée à $\lambda_{max.}$=330nm)
Solution hydrométhanolique (30% MeOH), C_o=0,5.10^{-4} M.l^{-1} (concentration initiale de la base α-thiényl CH=FcN), KCl 0,09 M.l^{-1}, gélatine 0,009%, e=1cm, T=30°C.
1 : pH 11,64 ; 2 : pH 8,97 ; 3 : 11,95 ; 4 : pH 11,01 ; 5 : pH 9,82 ; 6 : pH 8,34.

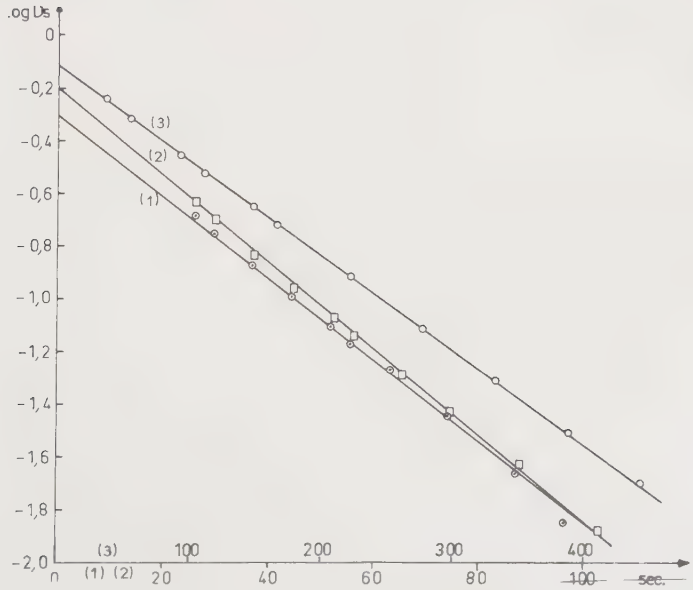
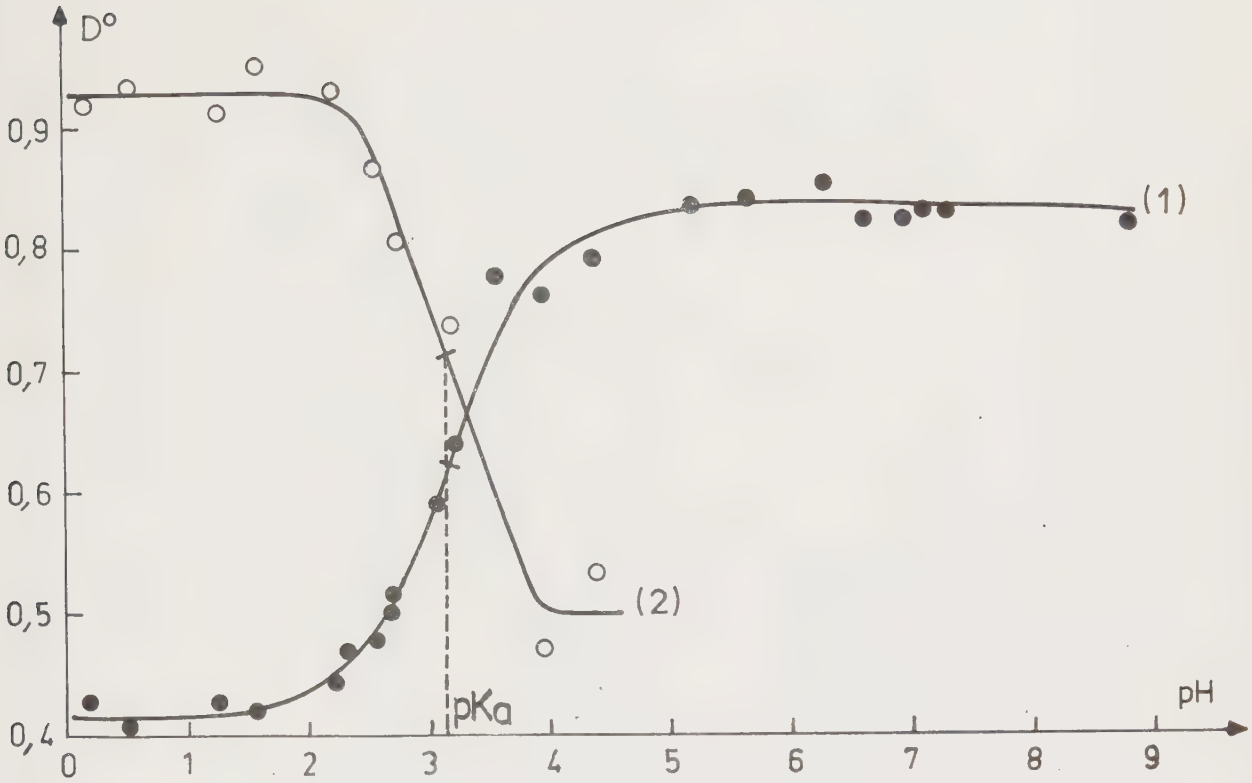


Fig. -7- Droites log D_S=f(tmn) (D_S densité optique mesurée à $\lambda_{max.}$=330nm)
Solution hydrométhanolique (30% MeOH), C_o=0,5.10^{-4} M.l^{-1} (concentration initiale de la base α-thiényl CH=NFc), KCl 0,09 M.l^{-1}, gélatine 0,009%, e=1cm, T=30°C.
1 : pH 2,68 ; 2 : pH 3,21 ; 3 : pH 4,75.

Fig. -8- Densités optiques extrapolées à l'instant zéro en fonction du pH.
(1) : D^o_S à λ_{max}=330nm ; (2) : $D^o_{SH^\oplus}$ à λ_{max}=360nm.



2- Par application de la formule :

$$pKa = pH + \log \frac{D^o - D^o_{Alc.}}{D^o_{Acid.} - D^o}$$

dans la zone d'équilibre pour les bandes S et $SH^\oplus$ respectivement.

Le tableau 1 donne les valeurs trouvées aux différents pH au $\lambda_{max.}$ de la bande S.

La valeur moyenne pKa=3,26 correspond sensiblement à celle trouvée par détermination graphique.

Les mesures de pKa ont été faites à l'aide du spectrophotomètre PMQII ZEISS avec cellules thermostatées à 30°C.

TABLEAU -1-

Valeurs de pKa calculées à 30°C à la longueur d'onde $\lambda_{max.}$=330nm de la bande S

pH	$D^{o}_{Alc.}$	D^{o}	$D^{o}_{Acid.}$	pKa
BR 8,84	0,821			
8,51	0,858			
8,10	0,809			
8,00	0,858			
7,31	0,831			
7,13	0,834			
6,94	0,824			
6,61	0,824			
6,28	0,856			
5,65	0,843			
5,18	0,835			
4,75		0,776		(3,977)
4,39		0,754		(3,781)
3,96		0,736		3,461
3,57		0,776		2,802
3,21		0,641		3,158
3,08		0,589		3,248
2,74		0,515		3,275
2,68		0,500		3,311
2,56		0,478		3,361
2,35		0,468		3,248
2,23		0,446		3,431
HCl				
1,58			0,422	
1,26			0,428	
0,54			0,409	
0,18			0,427	

Le mélange réactionnel : 30% MeOH, KCl 0,09 $M.l^{-1}$, gelatine 0,009%, concentration initiale de l'imine $Co=0,5.10^{-4}$ $M.l^{-1}$, tampon BR a été réalisé comme suit :

A l'aide d'une microburette à piston (type Manostat) on verse dans la cellule de mesure et la cellule de référence (e=1cm, volume= 3,5 cm^3), les volumes 1,35 cm^3 de solution électrolyte support (E.S.) et 1,35 cm^3 de solution tampon (B.R.). Dans la cellule de référence

sont ajoutés 0,30 cm^3 de méthanol mesurés avec une seringue Hamilton.

Une fois la température 30°C atteinte dans ces deux cellules, on verse à l'instant zéro dans la cellule de mesure 0,30cm^3 de solution méthanolique de base de SCHIFF α-$SC_4H_3CH{=}NFc$ à la concentration 5.10^{-4} $M.l^{-1}$ et on commence immédiatement après l'enregistrement de la transmission à la longueur d'onde fixée au maximum de la bande S (ou $SH^{\oplus}$) en fonction du temps.

II- PREPARATIONS

1- *FcN=CH-α-thiényl*

Ce composé a été préparé selon BOICHARD :

0,5g de ferrocénylamine (2) et 0,28g de formyl 2-thiophène sont dissous dans 20 cm^3 d'alcool absolu.

On abandonne 72 heures à la température ambiante. Les cristaux recueillis sont recristallisés dans le mélange éther-éther de pétrole.

Les cristaux utilisés fondaient à 130°C.(litt. 127-129°C).

2- *Aldimines dérivées du ferrocenaldéhyde* :

$FcCH{=}NC_6H_5$ 1 et $FcCH{=}N$-αnaphtyl 2

Ces deux composés ont été préparés selon BOICHARD (2).

On abandonne à 0°C pendant un temps variable (1 à 30 jours) une solution équimoléculaire d'aldéhyde et d'amine dans le minimum d'alcool absolu. Le précipité cristallin qui apparait peu à peu, est recristallisé dans l'éther de pétrole :

1 : aiguilles rouges F 75-6°C (litté. 77°C).

2 : cristaux jaunes orangés F 126°C (litt. 128°C).

3- *Aldimines dérivées du thiophénaldéhyde-2 et de l'α-naphtylamine* :

$C_6H_5N{=}CH$-αthiènyl 1 et $C_6H_5CH{=}N$-αnaphtyl 2

Les composés 1 et 2 ont été préparés selon la méthode standard

décrite au chapitre IV (solvant C_6H_6 anhydre, catalyseur acide paratoluène sulfonique, piège Dean-Stark.)

1 : huile rougeâtre $E_{\sim 1}$ 100°C (E_4 141-3°C litt. (17))

2 : cristaux jaunes clairs F 75°C (F_{litt} 76°C (18)).

BIBLIOGRAPHIE

(1) C. MOÏSE, *Thèse, Université de DIJON,* n° d'ordre AO 4896,1970 ; (a) p.48 ; (b) p.55-6.

(2) J. BOICHARD, J.P. MONIN et J. TIROUFLET, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1963, p. 851.

(3) B.NICHOLLS et M.C. WHITING, *J.Chem. Soc.* 1959, p. 551.

(4) E.O. FISCHER et Coll., *Chem. Ber.*, 1958, 91, 2763.

(5) A. MESLI et J. TIROUFLET, *C.R. Acad. Sc. PARIS,* 1972, 275, 1541.

(6) M.T.A. BEHME et E.H. CORDES, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, 87, 260.

(7) K.G. VAN SENDEN et C. KÖNINGSBERGER, *Tétrahédron,*1966, 22, 1301.

(8) J.B. CULBERSTON, *J. Am. Chem. Soc.* 1951, 73, 4818.

(9) K. KOEHLER, W.A. SANDSTROM et E.H. CORDES, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, 86, 2413.

(10) D. BOUZARD, A. WEBER et P. LE HENAFF, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1972, 9, 3385.

(11) E.H. CORDES et W.P. JENCKS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, 85, 2843.

(12) W. BRUYNEEL, J.J. CHARETTE et E. de HOFFMANN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1966,88, 3808.

(13) J. HINE, J.C. CRAIG, Jr., J.G. UNDERWOOD et F.A. VIA, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, 92, 5194.

(14) R.L. REEVES et W.P. SMITH, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, 85, 724.

(15) E.H. CORDES et W.P. JENCKS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, 84, 832.

(16) R.L. REEVES, *J; Am. Chem. Soc.*, 1962, 84, 3322.

(17) L. ANGERT et Coll., *Zhur. Priklad. Khim.*, 1959, 32, 408-18.

(18) E. HERTZEL et M. SCHINZEL, *Z. phys. Chem.*, 1941, 48, 289.

CHAPITRE VII

HYDROLYSE DES SELS D'α-FERROCENYLIMMONIUMS

I-INTRODUCTION

Dans le chapitre I sur l'étude critique des mécanismes nous avons indiqué que l'étude du comportement des sels d'immonium constituait un critère décisif pour le choix entre les deux mécanismes possibles susceptibles d'opérer dans la zone P (attaque de H_2O sur la base libre ou attaque de $OH^{\ominus}$ sur la base protonée).La structure immonium réalise en effet un modèle qui élimine la labilité du proton.

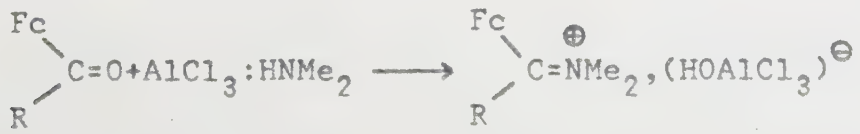
Pour les sels d'immonium la croissance linéaire de $\log k_{obs}$ en fonction du pH doit donc se manifester dès pH 7 (zone B) puisque l'augmentation de la concentration en ions OH^- n'est plus contrariée par l'influence du pH sur l'équilibre de protonation, rendu impossible.

La seule étude faite à notre connaissance sur les sels d'immonium concerne les entités du type $(C_6H_5)_2\ C{=}\overset{\oplus}{N}\ (CH_3)_2$ (1).

Or, au cours de notre travail, sont parues deux publications qui nous ont incités à entreprendre une étude particulière.

D'une part une étude de SAVEANT et Col. (2) (3)signale que les sels d'immonium sont susceptibles d'analyse polarographique.

D'autre part DIXNEUF (4) a synthétisé des sels d'α-ferrocénylimmoniums par action des acylferrocènes sur le complexe $AlCl_3{:}HNMe_2$ dans le dichloro-1,2 éthane :



Ces ions immoniums facilement isolables à l'état d'hexafluorophosphates, sont remarquablement stables en milieu aqueux mais sont rapidement hydrolysés en milieu basique.

Nous avons pu suivre la cinétique d'hydrolyse dans une large gamme de pH pour les deux représentants :

$$FcCH{=}\overset{\oplus}{N}(CH_3)_2,PF_6^{\ominus} \quad \text{et} \quad Fc\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{C}{=}\overset{\oplus}{N}(CH_3)_2,PF_6^{\ominus}$$

II- DISCUSSION DES RESULTATS

Les courbes $\log k_{obs}=f(pH)$ (figure 1)contrastent singulièrement avec celles des bases de SCHIFF.

Le groupe méthyle non dissociable apparait donc bien comme un groupe modèle substituable au proton, dissociable, pour distinguer entre les deux mécanismes indiscernables au niveau du palier P.

Nous pouvons donc en conclure que pour les bases de SCHIFF dérivées des composés métallocéniques, le mécanisme d'hydrolyse dans la zone P est une attaque de l'ion $OH^{\ominus}$ sur la forme protonée de la base et non une attaque de l'eau sur la base libre.

Etant donné que le même contraste a déjà été observé entre les courbes relatives à $(C_6H_5)_2C{=}\overset{\oplus}{N}(CH_3)_2$ et à $(C_6H_5)_2C{=}NHCH_3$ (1) on peut en conclure que ce mécanisme est général.

Nos résultats amènent quelques remarques accessoires.

1- La comparaison globale des courbes $\log k_{obs}=f(pH)$ montre que $FcCH{=}\overset{\oplus}{N}(CH_3)_2$ s'hydrolyse plus vite que l'ion $Fc\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{C}{=}\overset{\oplus}{N}(CH_3)_2$

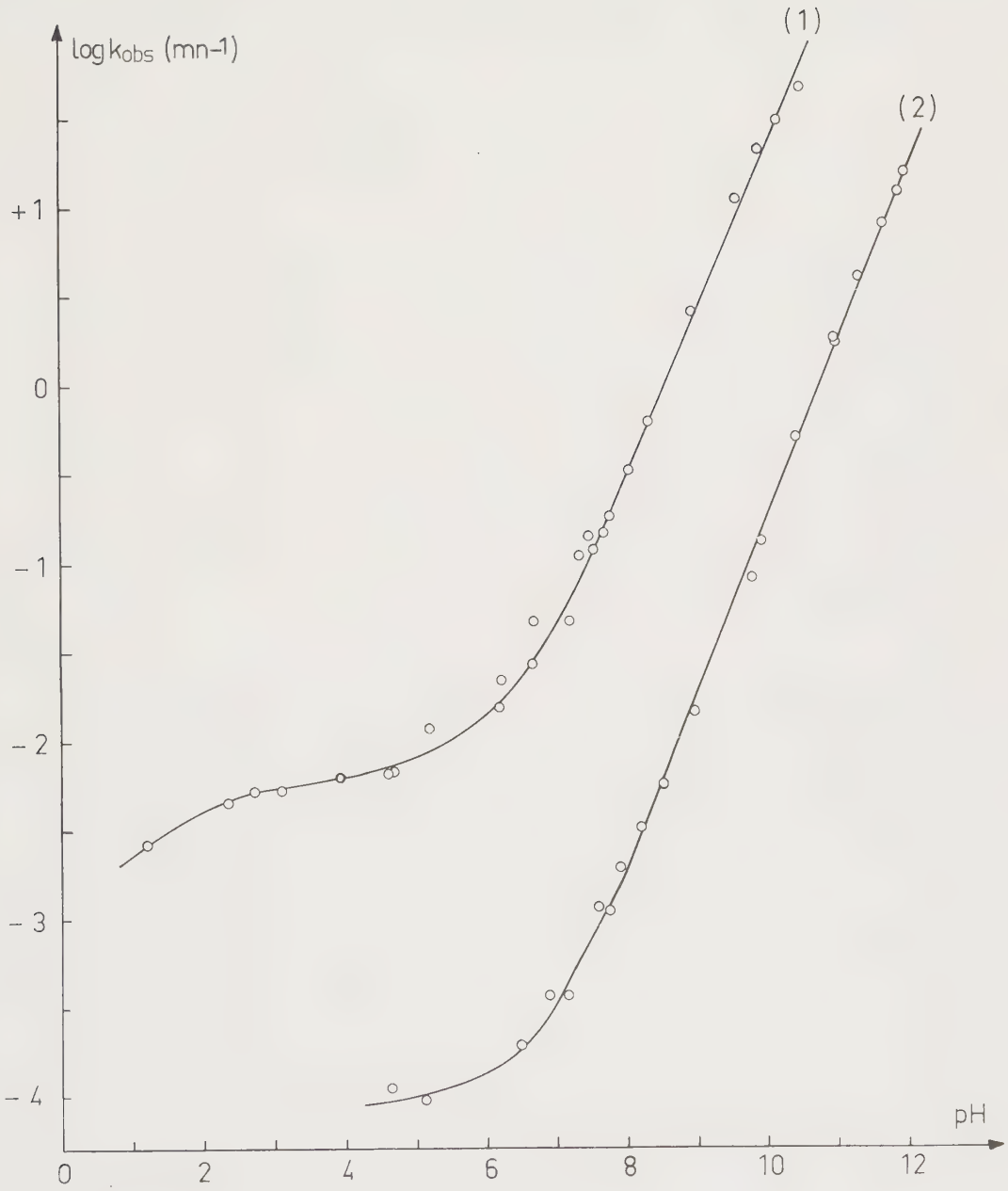


Fig. 1 Hydrolyse des sels d'α-Ferrocénylimmoniums
(1) : $FcCH{=}\overset{\oplus}{N}(CH_3)_2$, $PF_6^{\ominus}$; (2) : $FcC(C_6H_5){=}\overset{\oplus}{N}(CH_3)_2$, $PF_6^{\ominus}$
Solution hydrométhanolique (30% MeOH) ; $Co=10^{-4}$ $M.l^{-1}$ (concentration initiale du sel) ; KCl 0,09 $M.l^{-1}$; gélatine 0,009% ; tampons BR (ou HCl) ; T=30°C.

2. Les valeurs des différentes constantes pour les deux ions ferrocénylimmoniums, pour l'ion $(C_6H_5)_2C=\overset{\oplus}{N}(CH_3)_2$ (d'après KOEHLER et Col.) et pour le composé FcN=CH-α-thiényl (d'après les résultats du chapitre précédent) sont respectivement :

TABLEAU -1-

COMPOSES	$K_{SH^{\oplus}}$ (M/l)	$10^4 k^P_{obs}$ (mn^{-1})	$10^{-4} k$ $(M/l)^{-1} mn^{-1}$	$10^3 k_{H_2O}$ (mn^{-1})	Réf.
$FcCH=\overset{\oplus}{N}(CH_3)_2$	-	-	27,6	5,5	-
$Fc\underset{\underset{C_6H_5}{\vert}}{C}=\overset{\oplus}{N}(CH_3)_2$	-	-	0,17	0,1	-
α-thiényl$CH=NFc$	$6,3.10^{-4}$	6,3	2730	1860	-
$(C_6H_5)_2C=\overset{\oplus}{N}(CH_3)_2$	-	-	6,4	11	(1)
$(C_6H_5)_2C=NH$	$1,0.10^{-7}$	54	5,4	80	(1)
$(C_6H_5)_2C=NCH_3$	$0,63.10^{-7}$	68	4,3	16	(1)

k^P_{obs}=constante de vitesse observée en zone P

k =constante de vitesse du second ordre de la réaction $OH^{\ominus} + SH^{\oplus}$ ou $OH^{\ominus} + S^{\oplus}CH_3$

k_{H_2O} =constante de vitesse de l'attaque de l'eau sur les ions.

La comparaison des valeurs relatives à k_{H_2O} ne peut être faite que si le sommet de la courbe d'hydrolyse relative à FcN=CH-α-thiényl donnée au chapitre précédent correspond effectivement à une attaque de H_2O sur $SH^{\oplus}$ déterminante.

Ceci ne doit pas être le cas puisque le $pK_{SH^{\oplus}}$ se situe dans cette zone. La valeur effective doit être nettement plus élevée.

On remarque par contre que la variation de k_{H_2O} dans la zone P' suit les séquences suivantes :

1- Pour une substitution à l'azote dans la série :

$$\Phi_2C = \overset{\oplus}{N}R_2$$

$$k_{(CH_3)_2} < k_{(H,CH_3)} < k_{(H,H)}$$

2- Pour une substitution au carbone dans la série :

$$R_2C = \overset{\oplus}{N}(CH_3)_2$$

$$k_{(Fc,\Phi)} < k_{(Fc,H)} < k_{(\Phi,\Phi)}$$

En première approximation la constante k_{H_2O} augmente lorsque l'encombrement stérique diminue.

Pour ce qui concerne k les valeurs restent comparables pour tous les composés du type $R_2C{=}\overset{\oplus}{N}R'_2$. Notons toutefois une différence sensible entre les deux ions $FcCH{=}\overset{\oplus}{N}(CH_3)_2$ et $Fc\underset{\Phi}{\underset{|}{C}} = \overset{\oplus}{N}(CH_3)_2$. Le composé le plus encombré au carbone est le plus inerte.

III- PARTIE EXPERIMENTALE

Les sels d'immoniums nous ont été aimablement fournis par Mr DIXNEUF (4).

Ils présentaient les caractéristiques suivantes :

$FcC(H)=\overset{\oplus}{N}Me_2,\ PF_6^{\ominus}$ F 161-162°C

$FcC(C_6H_5)=\overset{\oplus}{N}Me_2,\ PF_6^{\ominus}$ F 147-148°C

Pour les mesures cinétiques on prépare des solutions à 10^{-3}M/l dans le méthanol et on opére suivant la méthode standard indiquée précédemment.

On procéde ensuite à un dosage polarographique entre pH 0 et 9 environ et à un dosage ampérométrique au delà de pH8 ou 9.

Les graphiques 2 et 3 donnent d'une part l'évolution avec le temps des polarogrammes d'une solution de sel $FcCH=\overset{\oplus}{N}(CH_3)_2,PF_6^{\ominus}$ à pH 7,44, d'autre part la courbe log $h_{(>C=\overset{\oplus}{N}<)}$ =f(t) au même pH ($h_{>C=\overset{\oplus}{N}<}$ hauteur de la vague du sel immonium).

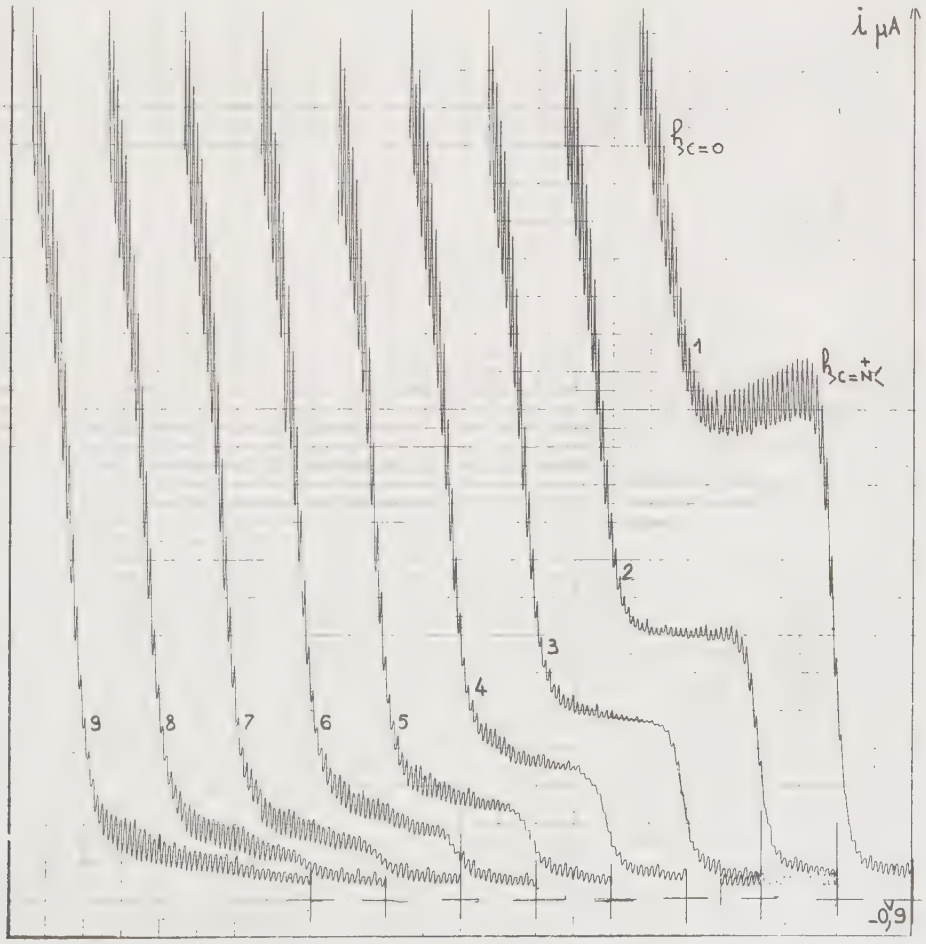


Fig. 2 Evolution avec le temps des polarogrammes d'une solution de $FcCH=\overset{\oplus}{N}(CH_3)_2,\ PF_6^{\ominus}$ à pH 7,44 et T=30°C
Co=10^{-4}M/l(concentration initiale du sel) ; 30% MeOH ; KCl 0, 09 M/l ; gélatine 0,009% ; S=1,25 µA/250mm ; cellule CPR (A) . Temps à $h_{>C=\overset{\oplus}{N}<}$: 1 : 1mn ; 2 : 5,5 ; 3 : 8,5 ; 4 : 11,5 ; 5 : 15 ; 6 : 18 ; 7 : 21,5 ; 8 : 25 ; 9 : ∞.

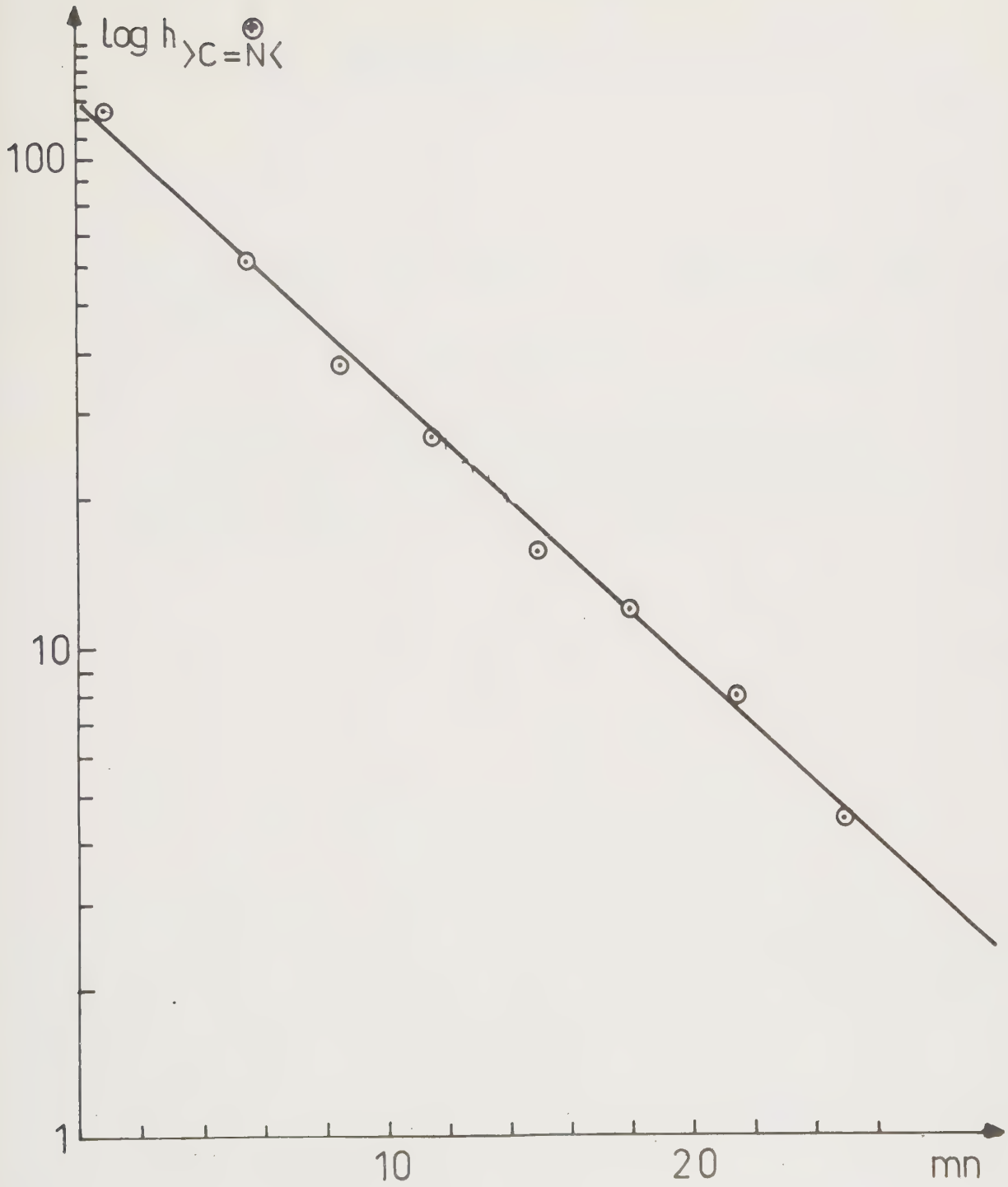


Fig. 3 Courbe log h $_{C=\overset{\oplus}{N}}$ = f(t) de l'exemple de la figure (2) à la même sensibilité : S = 1,25 µA/250mm.

BIBLIOGRAPHIE

(1) K. KOEHLER, W.A. SANDSTROM et E.H. CORDES, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, 86 , 2413.

(2) C.P. ANDRIEUX et J.M. SAVEANT, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1968, 11, 4671.

(3) C.P. ANDRIEUX et J.M. SAVEANT, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. Netherl.*, 1970, 26 (2,3), 223-25.

(4) P. DIXNEUF, *Thèse, Université de RENNES*, N° d'ordre 139, 1971, p. 137 et suivantes.

CHAPITRE VIII

POLAROGRAPHIE DES BASES DE SCHIFF

I- INTRODUCTION

L'étude polarographique de diverses bases de SCHIFF a déjà été faite par plusieurs auteurs en milieu aqueux (1)(2)(3)(4)(5)(6).

Des travaux ont été aussi effectués en milieu non aqueux, généralement dans la diméthylformamide (7)(8)(9)(10).

L'analyse du comportement polarographique de la N-Benzylidéne aniline effectuée par HOLLECK et KASTENING (1) en milieu hydrométhanolique tamponné conduit à admettre une réduction en deux stades monoélectroniques :

a- La 1ère vague dont le E1/2 dépend du pH (Δ E1/2V/ΔpH$\simeq$0,075 entre pH 7 et 14) correspond à la formation d'un radical tout à fait analogue à celui formé à la 1ère étape de la réduction du benzaldéhyde en milieu acide (11) :

$$\text{ØCH=NØ} + 1e^{\ominus} + 1H^{\oplus} \rightleftharpoons \left[\begin{array}{c} \text{Ø}\dot{\text{C}}\text{H-NHØ} \\ \downarrow\uparrow \\ \text{ØCH}_2\text{-}\dot{\text{N}}\text{Ø} \end{array}\right]$$

b- La 2ème vague, dont le E1/2 est indépendant du pH, correspond à la fixation d'un électron sur le radical formé à la 1ère étape. Là aussi il y a analogie avec le comportement du benzaldéhyde en milieu acide :

$$\left[\begin{array}{c} \text{Ø}\dot{\text{C}}\text{H-NHØ} \\ \rightleftarrows \\ \text{ØCH}_2\text{-}\dot{\text{N}}\text{Ø} \end{array}\right] \xrightarrow{1e^{\ominus}} \left[\begin{array}{c} \text{ØCH-NHØ} \\ \ominus \\ \rightleftarrows \\ \text{ØCH}_2\text{-NØ} \\ \ominus \end{array}\right]$$

L'anion formé fixe ensuite un proton et conduit à la N-Benzylaniline.

Le rapport des hauteurs de ces deux vagues reste très proche de l'unité dans le domaine de pH où apparait la double vague.

Il est intéressant d'étudier l'évolution de ce mécanisme dans les familles d'imines que nous avons étudiées. Nous verrons successivement :

a- les imines aromatiques :

1) substituées sur le noyau benzal : $XC_6H_4CH{=}NC_6H_5$ avec :

X : H, o-MeO, p-MeO, p-NMe_2, m-NO_2 et p-NO_2

2) substituées sur le noyau anile : $C_6H_5CH{=}NC_6H_4Y$ avec :

Y : H, o-OH, p-OH, pMeO, m-CN, p-CN et π-$Cr(CO)_3$

b- les imines dérivées de la pyridine et de la pyridine quaternisée.

c- les imines et les sels immoniums métallocéniques.

II- COMPORTEMENT POLAROGRAPHIQUE DES IMINES AROMATIQUES

a- Imines avec substituant (X ou Y) non électroactif

Le mécanisme proposé par KASTENING et HOLLECK pour le composé de référence X (ou Y)=H reste valable après introduction d'une perturbation non électroactive sur l'une ou l'autre moitié de la molécule (X : o-MeO, p-MeO, p-NMe_2 et Y : p-MeO, m-CN, π-$Cr(CO)_3$) figures 1 et 2.

La pente de la droite E1/2=f(pH) de la 1ère vague reste voisine de la pente théorique pour tous les composés :

Structures $XC_6H_4CH{=}NC_6H_5$–

X	o-OMe	p-OMe	p-NMe_2	H
pente V/pH	0,066	0,080	0,080	0,067

La droite correspondant au substituant p-NMe_2 coupe normalement celle du dérivé non substitué vers pH 11 du fait de l'apparition progressive du groupe p-$\overset{\oplus}{N}HMe_2$ et de la perturbation électronique qui en résulte.

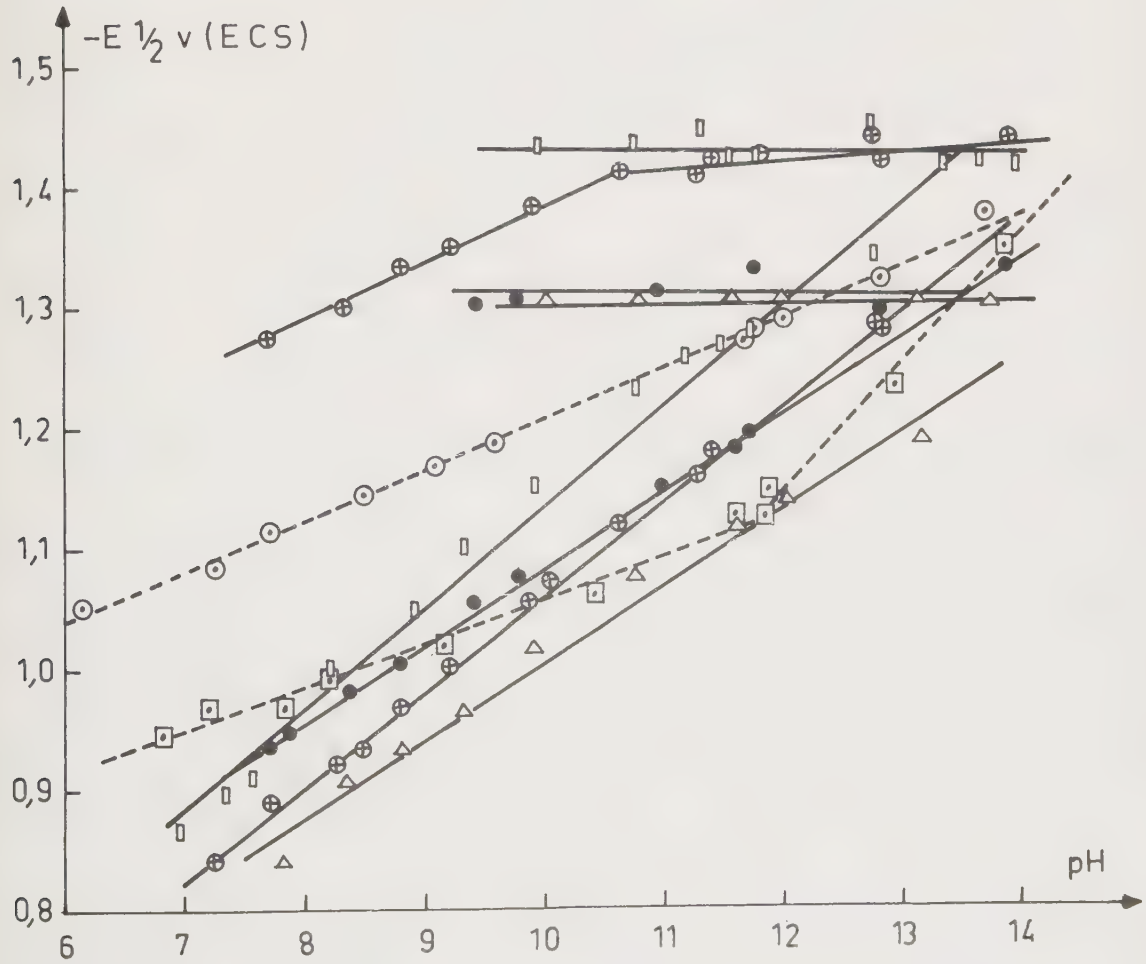


Fig. 1 Variation, en fonction du pH, du E1/2 des vagues de réduction des imines $XC_6H_4CH{=}NC_6H_5$. Solution hydroalcoolique à 30% de MeOH ; Co = 10^{-3} M.l^{-1} ; T = 30°C.
X : Δ:o-OMe ; ▯ : p-OMe ; ⊕ : p-NMe_2 ; ● : H ; ▣ : m-NO_2
⊙: p-NO_2. (* Co=0,5.10^{-3} M.l^{-1}).

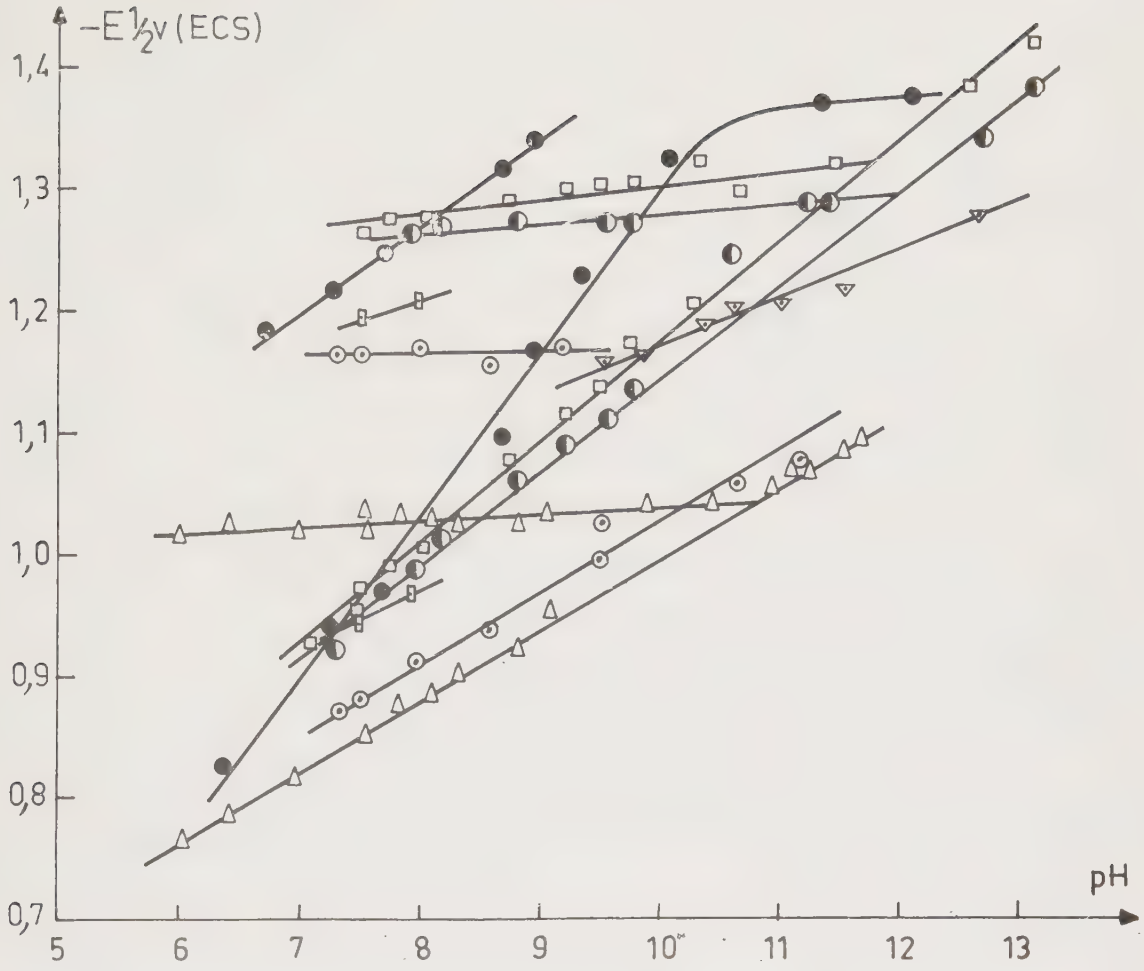


Fig. 2 Variation, en fonction du pH, du E1/2 des vagues de réduction des imines $C_6H_5CH{=}N\overbrace{C_6H_5}^{Y}$. Solution hydroalcoolique à 30% MeOH. $Co=10^{-4}$ $M.l^{-1}$; T=30°C.
Y : Δ : π-$Cr(CO)_3$; ◉ : m-CN ; ◐ : H ; □ : p-OMe ;
⊟, ▲ : p-CN ; ● : p-OH* (* $Co=10^{-3}$ $M.l^{-1}$).

Structures $C_6H_5CH{=}NC_6H_4Y$

Y	p-MeO	m-CN	π-$Cr(CO)_3$	H
pente V/pH	0,085	0,060	0,060	0,080

Le E1/2 de la 2ème vague reste pratiquement indépendant du pH pour tous ces composés.

Ces résultats sont similaires à ceux d'UEHARA (3) pour les composés correspondant à X=p-OMe, $pNMe_2$ et à Y=p-OMe. Mais ce dernier ne signale pas de croisement des droites E1/2=f(pH) de la 1ère vague des composés X=$pNMe_2$ et X=H.

DMITRIEVA et Col. (2) donnent pour leur part les E1/2 de la 1ère vague seulement à deux pH (6,8 et 10,5 pour les composés correspondant à X=p-OMe, o-OMe, $pNMe_2$ et à Y=p-OMe, p-OH. Les E1/2 indiqués se situent sur les droites que nous obtenons.

L'effet donneur (p-MeO dans les deux séries) ou attracteur (m-CN et π-$Cr(CO)_3$ dans la 2ème série) des substituants décale normalement les droites E1/2=f(pH) de la 1ère vague respectivement vers des potentiels plus négatifs ou moins négatifs par rapport au composé de référence.

On notera la position anormale dans la 1ère série de la droite relative au dérivé ortho méthoxylé (figure 1) . La plus grande réductibilité de cette imine doit être recherchée évidemment dans l'effet ortho du substituant. Cet effet ortho englobe d'ailleurs l'effet inductif et l'effet électronique du champ.

Les imines avec Y=p-OH et p-CN ont un comportement polarographique sensiblement différent de celui des autres termes de la série (figure 2).

Cas de l'imine p-$OHC_6H_4N{=}CHC_6H_5$-*

Elle présente deux vagues dont le rapport des hauteurs h_1^o/h_2^o (h_1^o et h_2^o extrapolées à l'instant zéro) reste voisin de l'unité entre pH 6 et 10 environ. Dans ce domaine de pH il y a consommation de protons à la 1ère et à la 2ème étape de la réduction. Contrairement au mécanisme proposé par KASTENING et HOLLECK (1), un proton interviendrait dans la seconde étape :

---

* *L'hydrolyse trop rapide du dérivé o-OH a été suivie par le seul dosage ampérométrique.*

$$R\text{-}\dot{C}H\text{-}NH\text{-}R' + 1e^{\ominus} + 1H^{\oplus} \longrightarrow R\text{-}CH_2\text{-}NH\text{-}R'$$

Au delà de pH 10 les deux coalescent pour donner une vague unique dont le E1/2 devient pratiquement indépendant du pH.

Cas de l'imine p-CN-C_6H_4N=CHC$_6H_5$-

Pour cette imine à pH 7,5 on observe deux vagues qui coalescent en une seule de pente 0,040 V/pH au delà de pH 9 (figure 2).

La position anormale de la droite E1/2=f(pH) de cette imine par rapport à celle relative aux E1/2 de la 1ère vague moloélectronique du composé de référence est l'indide d'un mécanisme de réduction différent pour ce dérivé. Son comportement polarographique rappelle celui des imines aromatiques nitrées et des imines pyridiniques qui sont réduites en une vague unique à 2F.

On trouve dans la littérature, plusieurs exemples de dérivés paracyanés au comportement polarographique anormal (12).

Corrélation de HAMMETT : E1/2=f(σ_Y)

On sait que le E1/2 d'un composé AB (B fonction réductible) est lié à l'électronégativité du radical A (13). On sait également que les incréments polarographiques déterminés dans une série YAB permettent de définir les constantes σ_Y et ρ de la corrélation de HAMMETT (14).

Mais une telle corrélation ne peut être faite que si les mécanismes de réduction sont absolument comparables pour les différents termes de la série.

Nous avons porté sur le graphe 3 le E1/2 de la 1ère vague monoélectronique (ou celui de la vague unique) en fonction de σ_Y (15) à pH 8 et 10 pour les termes de la série substituée sur le reste anile. Les points représentatifs du dérivé p-CN s'écartent systématiquement des droites de corrélation. Il en est de même du dérivé p-OH qui présente une vague unique à 2F à pH 10. Même en considérant que le substituant OH se trouve entièrement sous forme de $O^{\ominus}$ à pH 10 (le pK de OH dans le para aminophénol est égal à 10,3 (16)) ne

suffit pas à effacer l'écart que l'on n'observe plus à pH 8 où le E1/2 correspond bien à une vague monoélectronique comme pour les autres termes de la droite de corrélation.

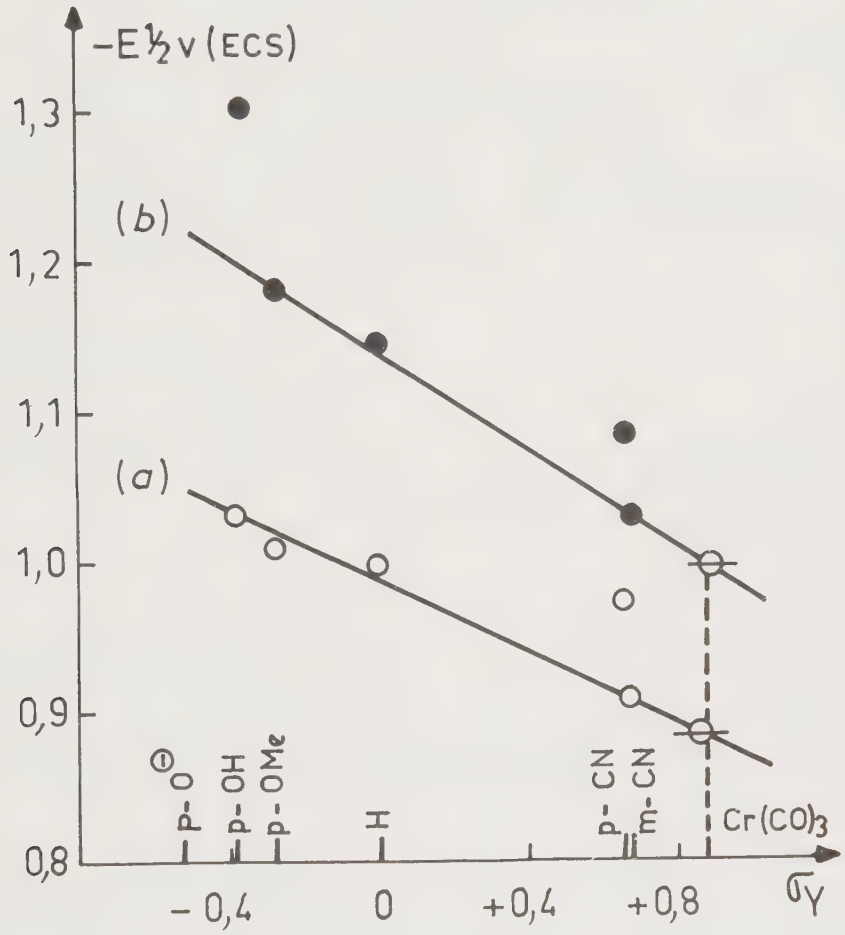


Fig. 3 Corrélation de HAMMETT : E1/2 = f(σ_Y) dans la série des imines Ø CH=N$\overbrace{C_6H_5}^{Y}$. (a) : pH 8 ; (b) : pH 10.

Les valeurs trouvées pour ρ (0,12 à pH 8 et 0,16 à pH 10) sont voisines de celles obtenues pour des composés analogues type azobenzène (17).

Par interpolation sur ces deux droites on trouve comme paramètre pour le groupe $Cr(CO)_3$ une constante $\sigma_{Cr(CO)_3} \simeq 0,88$, sensiblement voisine de celle que donne la corrélation des données cinétiques

($\sigma_{Cr(CO)_3} \simeq 0,90$: voir chapitre IV). Notre résultat confirme donc le fait déjà signalé que la complexation du benzène par $Cr(CO)_3$ entraîne des conséquences analogues à celle d'une substitution par un groupe électroattracteur.

b- Imines avec substituant électroactif

Pour une perturbation électroactive du type nitré on observe une coalescence des deux stades de la réduction.

Les bases de SCHIFF dérivées des aldéhydes méta et para nitrobenzoiques présentent en milieux neutres et alcalins (5)(18) les paliers suivants :

m-$NO_2C_6H_4CH=NC_6H_5$-

$$-NO_2 \xrightarrow[(I)]{4e^{\ominus} + 4H^{\oplus}} -NHOH \; ; \; -CH=N- \xrightarrow[(II)]{2e^{\ominus} + 2H^{\oplus}} -CH_2-NH-$$

p-$NO_2C_6H_4CH=NC_6H_5$-

$$-NO_2 \xrightarrow[(I)]{4e^{\ominus} + 4H^{\oplus}} -NHOH \; ; \; -CH=N- \xrightarrow[(II)]{2e^{\ominus} + 2H^{\oplus}} -CH_2-NH-$$

$$-NHOH \xrightarrow[(III)]{2e^{\ominus} + 2H^{\oplus}} -NH_2 \; .$$

Les bases nitrées se comportent donc exactement comme les aldéhydes correspondants (19).

Il a été montré d'autre part (18) que la réduction du groupe -CH=N- de ces composés s'effectuait en une vague unique à 2 F.*

** Un travail en cours montre qu'il en est de même lorsque le groupe $-NO_2$ se trouve sur le noyau aniline.*

La position relative des droites E1/2=f(pH) (figure 1) s'explique par l'effet donneur plus grand du substituant NHOH en position para : la réduction de -CH=N- se fait en effet sous l'action de NHOH et non de NO_2 (20).

III- COMPORTEMENT POLAROGRAPHIQUE DES IMINES DERIVEES DE LA PYRIDINE ET DE LA PYRIDINE QUATERNISEE.

A notre connaissance et à part la note préliminaire que nous avons publiée à ce sujet (6), on ne trouve aucune donnée dans la littérature sur le comportement polarographique des imines pyridiniques.

Nous étudierons dans ce paragraphe les bases dérivées de la pyridine 1 et 2 et celles dérivées de la pyridine quaternisée 3.

$(NC_5H_4)CH=NR$: avec $R=C_6H_5$: isomères α, β et γ

1 $R=n\text{-}Bu$: isomère β.

$C_6H_5CH=N(NC_5H_4)$: isomère β

2

et $(CH_3\overset{\oplus}{N}C_5H_4)CH=NC_6H_5,\ I^{\ominus}$: isomères α, β et γ .

3

Ils présentent tous une vague unique de réduction dont le E1/2 dépend du pH (figure 4) à l'exception de l'isomère β de la série 3 qui est réduit en deux vagues.

Pour connaitre le nombre de Faradays nécessaire à la réduction de ces imines nous avons choisi la β-benzoylpyridine, structure très voisine de celle des imines de la série 1 (avec $R=C_6H_5$) et qui présente dans un large domaine de pH (pH 1 à 10) une vague unique de réduction à 2 F (21).

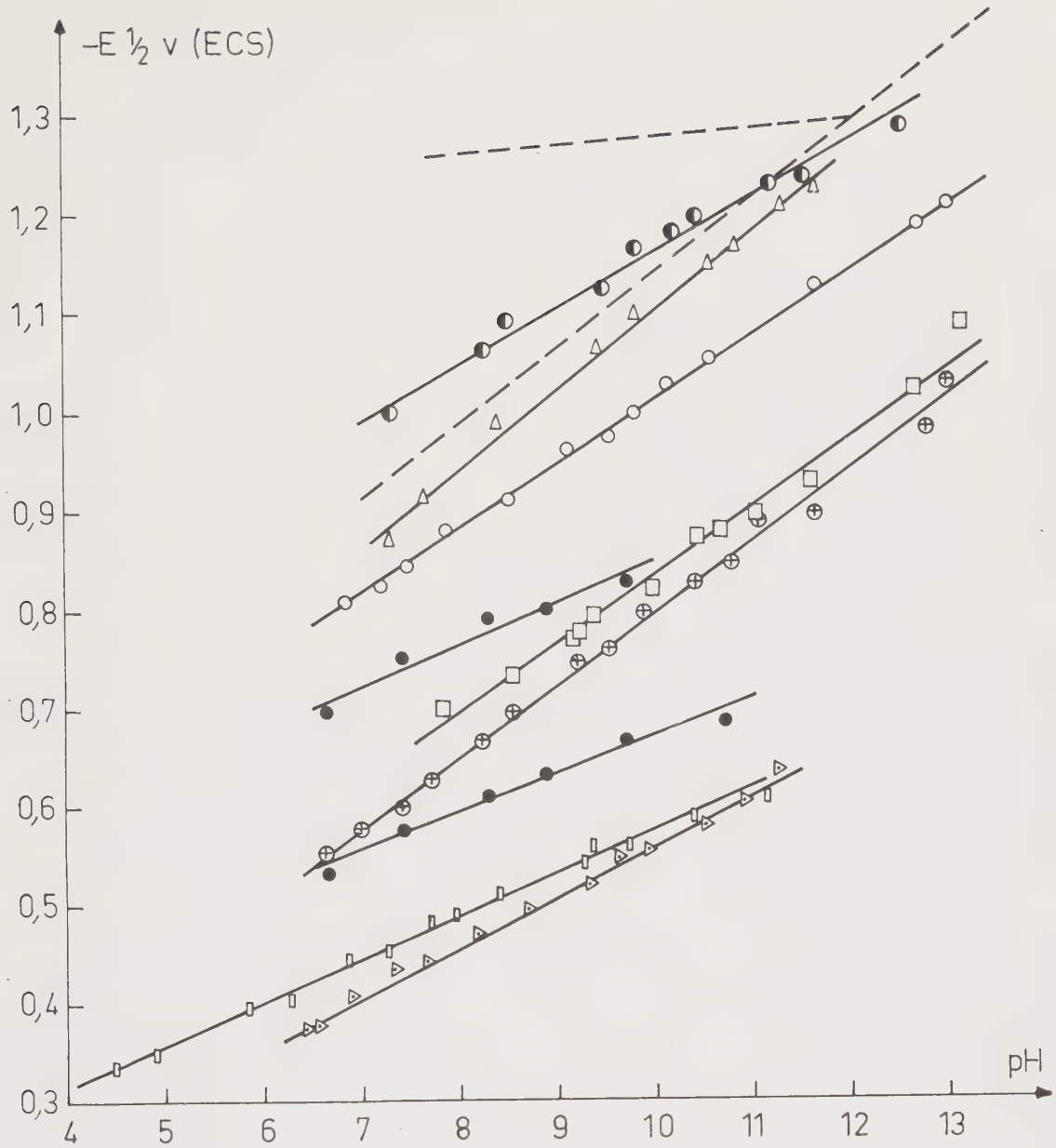


Fig. 4 Variation en fonction du pH du E1/2 des vagues de réduction des imines dérivées de la pyridine et de la pyridine quaternisée. Solution hydroalcoolique à 30% MeOH. Co=10^{-4} M.l^{-1} ; T=30°C.

$C_6H_5CH{=}NC_6H_5$: ---

$(NC_5H_4)CH{=}NR$: $R{=}C_6H_5$: □ : isomère α ; ⊕ : γ ; ○ : β.
R=n-Bu : Δ .

$(NC_5H_4)N{=}CHC_6H_5$: ◐ : β.

$(CH_3\overset{\oplus}{N}C_5H_4)CH{=}NC_6H_5$, $I^{\ominus}$: ▯ : α ; ▲ : γ ; ● : β.

Une solution 10^{-4}M/l de β-benzoylpyridine donne à pH 7,36 une courant de diffusion égal à i=0,75 μA, valeur tout à fait comparable à celle du courant extrapolé à l'instant zéro (i°=0,74 μA) pour la même concentration en imine β-$NC_5H_4CH{=}NC_6H_5$.

De plus la hauteur extrapolée h°, correspondant à i°, est invariante avec le pH entre pH 7 et 13 (voir figure 3, chapitre V). Elle correspond donc à 2 F dans tout ce domaine.

L'isomère cationique β de la série 3, ne présente pas d'anomalie dans les courbes logh=f(t). La hauteur globale h°(=h_1^o + h_2^o) extrapolée devrait correspondre dans ce cas à la concentration analytique initiale de l'imine. Cette hauteur, invariante avec le pH (figure 3, chapitre V) correspond au courant i°=0,60 μA, valeur compatible avec la masse molaire légèrement plus élevée du cation β-$CH_3\overset{\oplus}{N}C_5H_4CH{=}NC_6H_5$ (Masse molaire 197,2) et sa solvation certainement plus forte que celle de la β-benzoylpyridine (Masse molaire 183).

Les figures 1 et 2 du chapitre V montrent l'invariance avec le pH, des hauteurs h° extrapolées à l'instant initial sur les parties linéaires des graphes logh=f(t) pour les isomères α et γ de la série 3. Comme il a été montré au chapitre II, ces hauteurs ne correspondent pas aux concentrations analytiques de départ de ces imines et ne peuvent donc être utilisées à fin de comparaison.

Cependant les essais avec dissolution directe de la base de SCHIFF méthylée α solide dans le milieu réactionnel montrent que tous les graphes G_2 (figure 9, chapitre II) partent du même point. Ce point correspond donc à la concentration analytique initiale C_o=5.10^{-4}M/l de l'imine.A la hauteur initiale $h_i \simeq$ 175 mm, lue sur les graphes G_2, correspond le courant initial I_i = 3,5 μA pour C_o= 5.10^{-4}M/l. Donc pour C_o=10^{-4}M/l, I_i sera égal à 0,70 μA, valeur tout à fait comparable à celle donnée (i=0,75 μA) avec la même cellule (CPR-A ; H=37 cm) par la β-benzoylpyridine à la même concentration.

L'ensemble de ces remarques permet d'avancer la conclusion générale suivante :

La vague unique (ou la double vague dans le cas de l'isomère méthylé β) présentée par les imines pyridiniques méthylées ou non correspond à un processus de réduction à 2 F.

Le graphe 4 sur lequel nous avons porté aussi les droites E1/2=f(pH) de la N-benzylidenaniline, montre que la présence de l'azote hétérocyclique facilite la réduction de la fonction imine.

On retrouve la même séquence des E1/2 en valeurs algébriques des isomères α , β et γ dans les séries 1 (avec $R=C_6H_5$) et 3.

$$E1/2_{(\gamma)} \simeq E1/2_{(\alpha)} >> E1/2_{(\beta)}$$

D'autre part la méthylation de l'azote pyridinique des imines de la série 1 (avec $R=C_6H_5$) provoque un décalage très important des droites E1/2=f(pH) vers les potentiels moins négatifs : le radical pyridyle méthylé,plus électronégatif,accroit la réductibilité de la fonction imine.

Le remplacement du noyau phényle par le radical n-butyle dans l'isomère β de la série 1 rend la réduction normalement plus difficile.

Enfin les positions respectives des droites relatives aux dérivés β des séries 1 (avec $R=C_6H_5$) et 2 montre qu'en permutant les noyaux phényle et β-pyridyle par rapport à la fonction -CH=N-, l'effet dominant est celui qui résulte du remplacement du radical phényle par le radical β-pyridyle sur le carbone de la fonction imine : il en résulte une plus grande facilité de réduction de l'imine avec le noyau β-pyridyle fixé sur le carbone.

Polarogrammes des bases de SCHIFF méthylées

Nous donnons des exemples de polarogrammes (figures 5,6 et 7) enregistrés au cours de l'hydrolyse des imines méthylées α et β.

Sur les polarogrammes enregistrés en milieux neutres et alcalins, une déformation en forme de S renversé, apparait avant la décharge des ions $K^{\oplus}$ (figures 6 et 7). Le courant de pic de cette déformation diminue avec le temps et disparait complétement une fois l'hydrolyse terminée. Nous avons vérifié d'autre part que cette déformation n'apparaissait pas pour les aldéhydes méthylés. L'imine cationique semble être la cause principale de cette déformation.

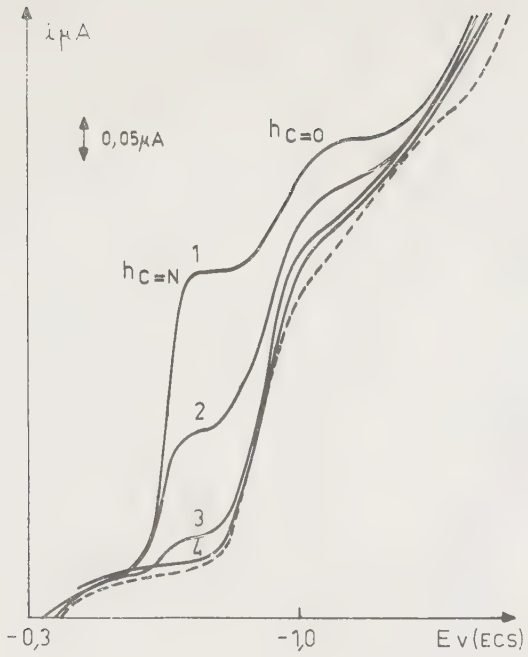


Fig. 5 Polarogrammes enregistrés au cours de l'hydrolyse de l'imine α-$CH_3\overset{\oplus}{N}C_5H_4CH{=}N\emptyset$, $I^{\ominus}$ à pH 11,14 et à T=30°C. Solution hydroalcoolique à 30% en méthanol ; Co=10^{-4}M.l^{-1}; KCl 0,09 M.l^{-1} ; gélatine 0,009%. 1 : 78 sec. ; 2 : 348 ; 3 : 1134 ; 4 : 2292.

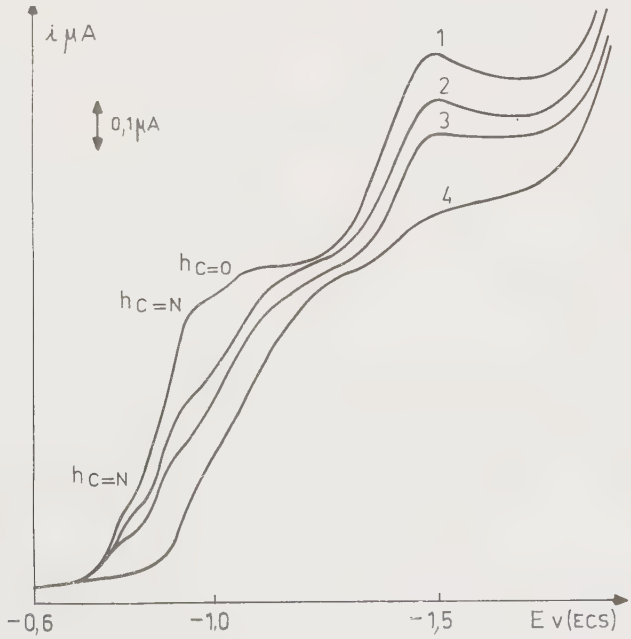


Fig. 6 Polarogrammes enregistrés au cours de l'hydrolyse de l'imine β-$CH_3\overset{\oplus}{N}C_5H_4CH{=}N\emptyset$, $I^{\ominus}$ à pH 11,61 et à T=30°C. Solution hydroalcoolique à 30% en méthanol ; Co=10^{-4} M.l^{-1} ; KCl 0,09 M.l^{-1} gélatine 0,009% ; 1 : 0,5 mn ; 2 ; 6,5 ; 3 : 11,5 ; 4 : 39,5.

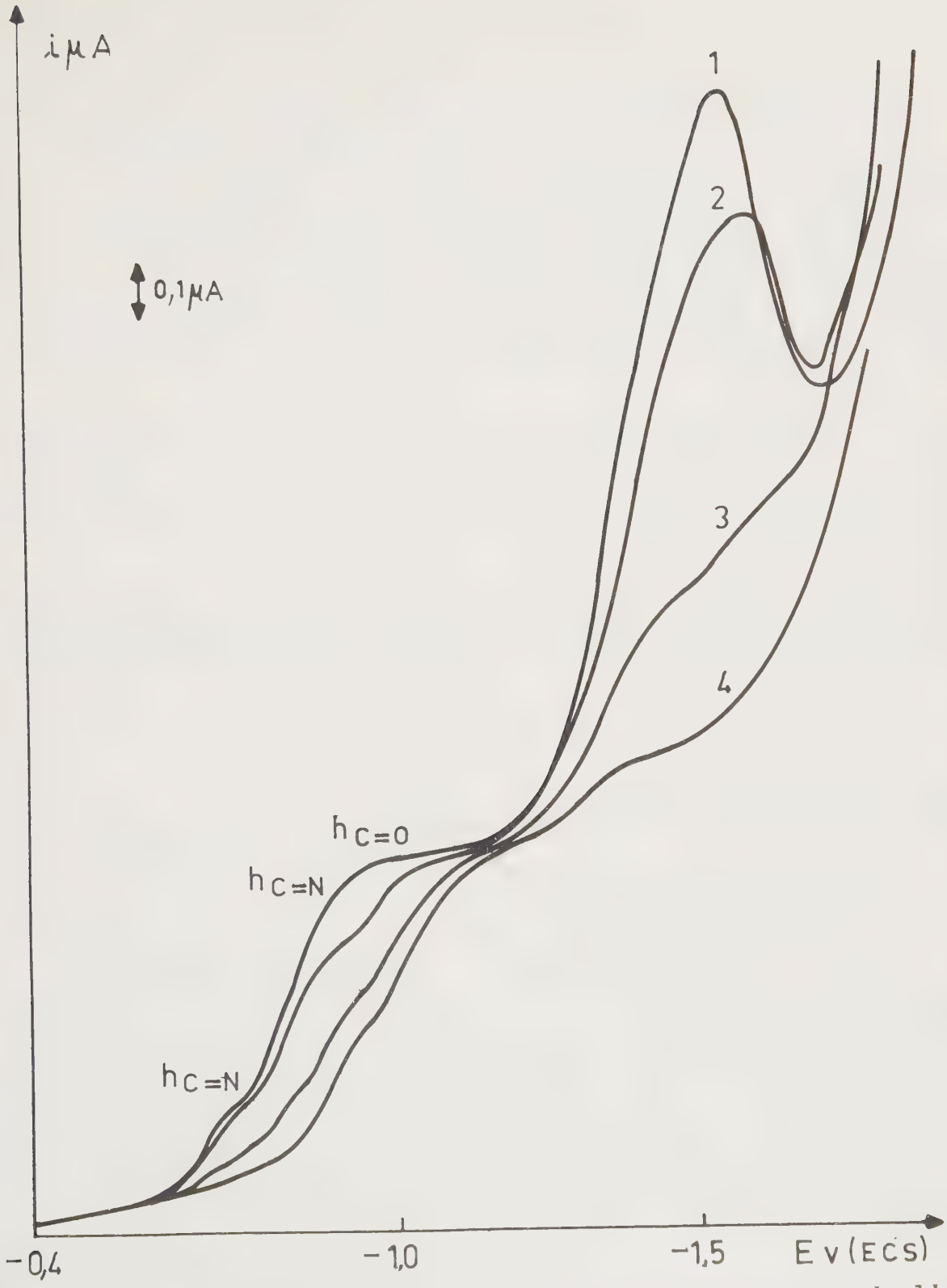


Fig. 7 Polarogrammes enregistrés au cours de l'hydrolyse de l'imine β-$CH_3\overset{\oplus}{N}C_5H_4CH{=}N\emptyset$, $I^{\ominus}$ à pH 9,70 et à T=30°C. Solution hydroalcoolique à 30% de MeOH ; Co=10^{-4}M.l^{-1} ; KCl 0,09 M.l^{-1} ; gélatine 0,009%. 1 : 6 mn ; 2 : 382 ; 3 : 1311 ; 4 : 2703.

On relève dans la littérature pour la pyridine et ses dérivés deux particularités importantes :

1- Ce type de composé s'adsorbe à la surface du mercure de l'électrode à goutte (22)

2- L'action catalytique, dûe à la protonation de l'azote hétérocyclique des molédules adsorbées, déplace dans certains cas (23)(24) le potentiel de réduction des ions $H^{\oplus}$ à des valeurs plus positives : ceci conduit à la formation d'une vague en forme de S renversé qui apparait avant la décharge des ions $K^{\oplus}$.

L'absence d'anomalie sur les polarogrammes des imines pyridiniques non méthylées des séries 1 et 2 est probablement le signe d'une adsorbabilité beaucoup plus faible que celle des imines méthylées.

IV- COMPORTEMENT POLAROGRAPHIQUE DES IMINES ET DES SELS IMMONIUMS METALLOCENIQUES.

Nous étudierons successivement :

a- les imines du type MetN=CHR (Met= métallocène) *et des composés aromatiques de référence:*

1 FcN=CH-α-thiènyl — 1' C_6H_5N=CH-α-thiènyl

2 $Cr(CO)_3C_6H_5N=CHC_6H_5$ — 2' $C_6H_5N=CHC_6H_5$

b- les imines du type FcCH=NR et des composés aromatiques de référence:

3 $FcCH=NC_6H_5$ — (référence 2')

4 FcCH=N-α-naphtyl — 4' C_6H_5CH=N-α-naphtyl

c- les sels immoniums:

5 $FcCH=\overset{\oplus}{N}(CH_3)_2$, $PF_6^{\ominus}$

6 $FcC(C_6H_5)=\overset{\oplus}{N}(CH_3)_2$, $PF_6^{\ominus}$

a- Les imines du type MetN=CHR

Les imines 1 et 2 présentent un comportement polarographique identique en tous points à celui des imines aromatiques 1' et 2' déjà discuté précédemment. Les pentes des droites E1/2=f(pH) (figure 8) de la première vague sont respectivement pour les deux couples :

1 0,097 V/pH	2 0,060 V/pH
1' 0,092 V/pH	2' 0,060 V/pH

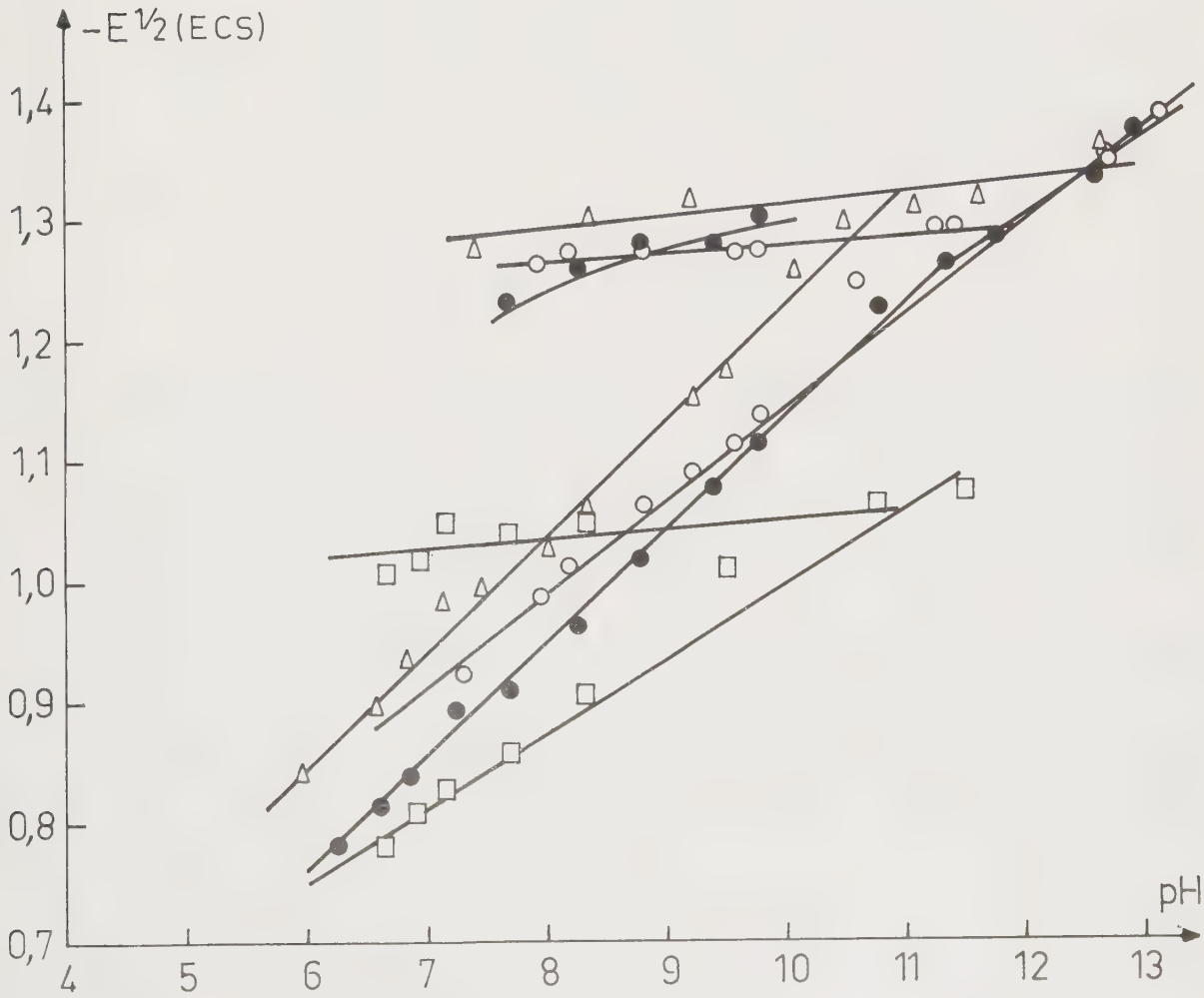


Fig. 8 Variation en fonction du pH du E1/2 des vagues de réduction des imines RN=CHR' métallocéniques et de leurs références aromatiques. Solution hydroalcoolique à 30% MeOH ; Co=10^{-4}M.l^{-1} T=30°C ; □ : R=Bct. , R'=Ø ; Δ : Fc, α-thiényle ; O: Ø, Ø ; ● : Ø , α-thiényle.

Les E1/2 de la 2ème vague sont pratiquement indépendants du pH dans tous les cas.

La position des droites E1/2=f(pH) des dérivés métallocéniques 1 et 2 par rapport à celle de leur référence respective s'explique par le caractère spécifique de chacun des squelettes benchrotrényle (Bct.=$Cr(CO)_3C_6H_5$), ferrocényle (Fc.=$C_5H_5FeC_5H_4$.) et phényle. On sait en effet que le reste benchrotrényle se comporte sensiblement, du point de vue de l'électronégativité, comme un reste nitrobenzène ou un reste β-pyridyle (25).

Cette particularité se traduit par une plus grande facilité de réduction de la fonction imine en présence du groupe $Cr(CO)_3$.

Le squelette ferrocényle agit en sens inverse mais plus légèrement en valeur absolue l'effet attracteur du reste Bct. est nettement plus grand que l'effet donneur du reste Fc. Les E1/2 se placent en valeur absolue dans l'ordre:

$$E1/2_{(Bct.)} << E1/2_{(C_6H_5\cdot)} < E1/2_{(Fc.)}$$

BESANÇON et TIROUFLET (26) ont trouvé le même classement pour les dérivés cétoniques du type ACOB (A=Bct., Fc., C_6H_5. ; et B=C_6H_5.)

Enfin les hauteurs h_T^o ($h_T^o=h_1^o + h_2^o$) de la double vague du groupe >C=N- des dérivés 1 et 2, obtenues par extrapolation à l'instant zéro sont pratiquement invariantes avec le pH (figure 9)

Nous avons enfin comparé h_T^o, hauteur correspondant à la concentration initiale 10^{-4}M/l en imine avec la hauteur que donne une solution d'un composé très voisin, le benzoylferrocène, à la même concentration à pH 7,37 et dans les mêmes conditions expérimentales (même cellule) :

FcN=CH-α-thiényl	: $h_T^o \simeq$ 140mm	$i_o \simeq$ 0,7 µA	M=295,2
FcCOØ	: h = 168mm	i $\simeq$ 0,8 µA	M=289,85

(M: masse molaire)

Les valeurs très voisines des courants trouvés permettent d'affirmer que l'imine 1 est réduite, comme le benzoylferrocène (27) selon un processus à 2 F.

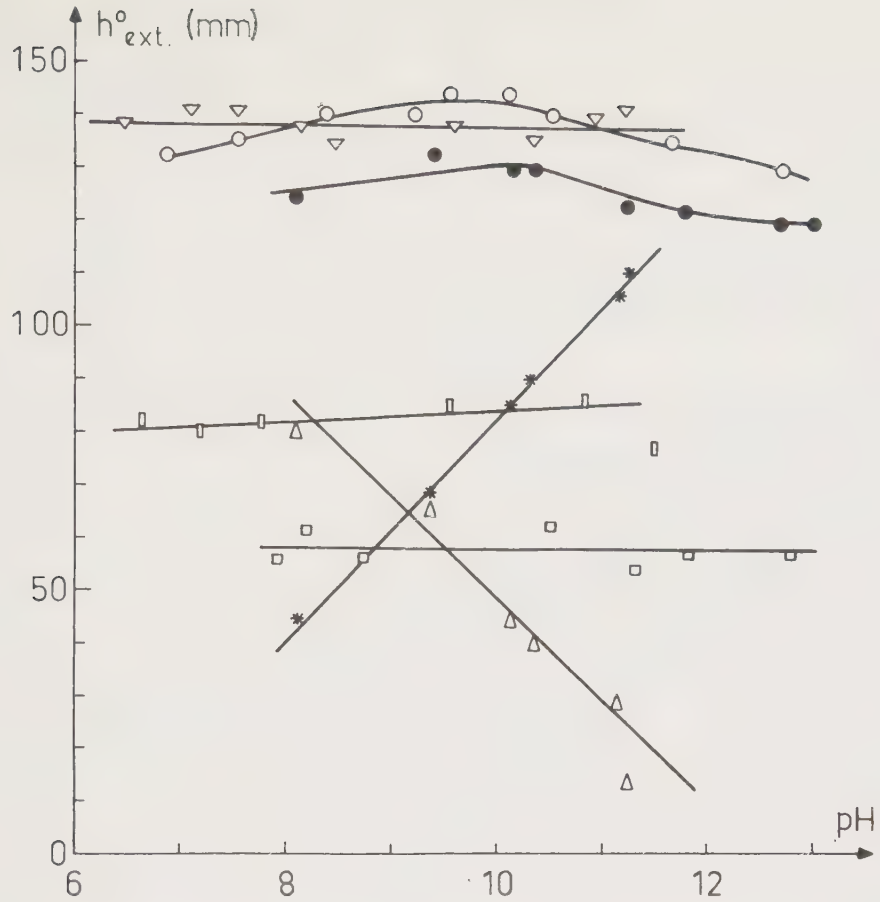


Fig. 9 Variation en fonction du pH, de la hauteur globale h° de réduction complète des imines métallocéniques RCH=NR' et du sel d'immonium Fc C(Ø) = $\overset{\oplus}{N}(CH_3)_2$, $PF_6^{\ominus}$ extrapolée à l'instant zéro. Solution hydroalcoolique à 30% MeOH ; Co=10^{-4}M/l ; T=30°C. S: 1,25 µA/250mm
Imines métallocéniques :
O: R=α-thiényle , R'=Fc ; ▯ : Ø , Bct ; ◻ : Fc, α-naphtyle ;
●: Fc, Ø (Δ : 1ère vague ; ✱ : 2ème vague).

b- Imines du type FcCH=NR

Le comportement polarographique de cette catégorie d'imines semble être du même type que celui des composés aromatiques correspondants : il y a double vague de réduction de >C=N-. Le E1/2 de la 1ère vague dépend du pH comme le montre les coefficients de pente des droites E1/2=f(pH) (figure 10) relevés pour les deux couples :

3	0,088 V/pH	4	0,140 V/pH
2'	0,060 V/pH	4'	0,077 V/pH

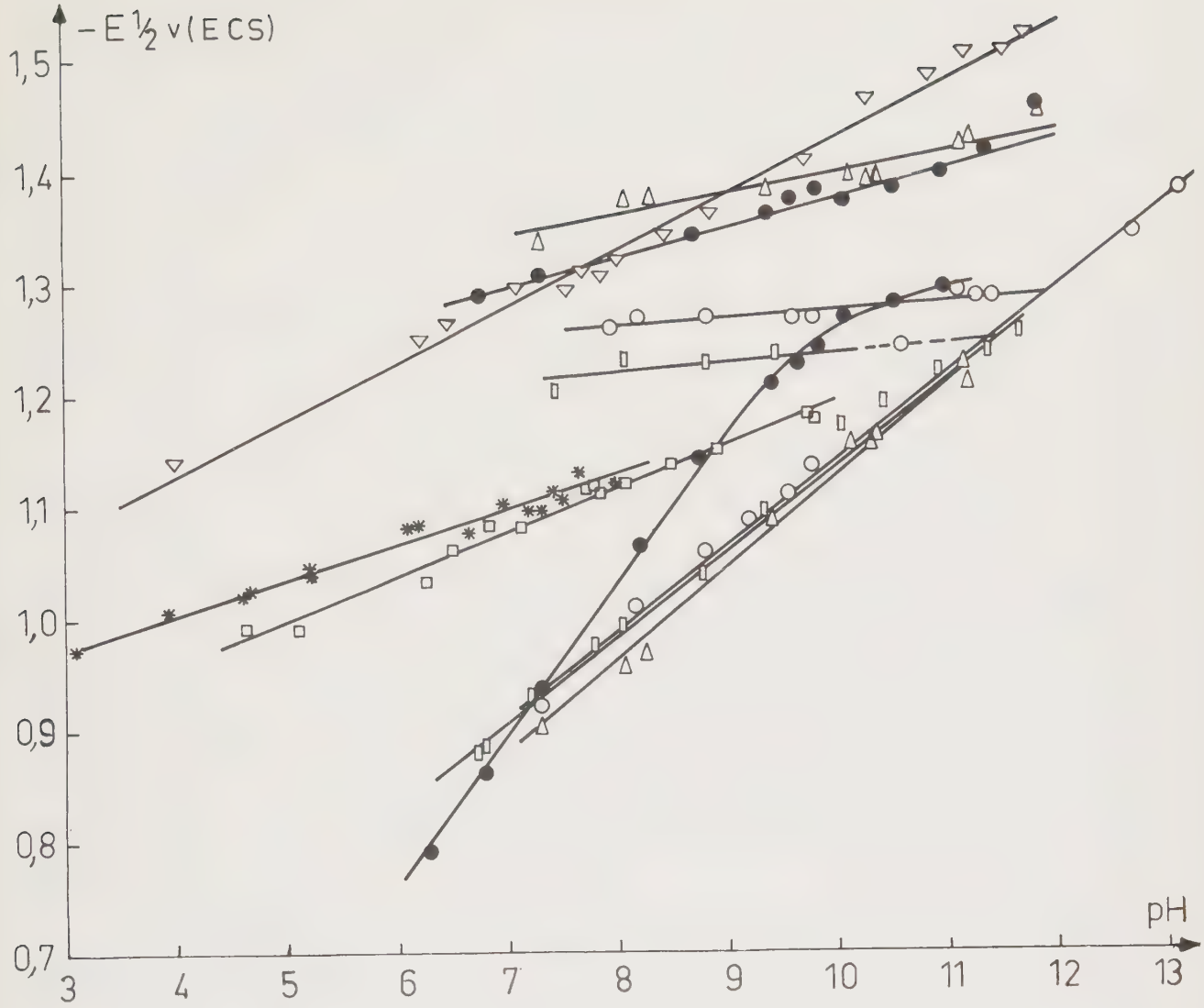


Fig. 10 Variation en fonction du pH, du E1/2 :

1°) Imines métallocéniques : Δ : FcCH=NØ ; ● : FcCH=N-α-naphtyl
2°) Imines aromatiques références : ○ : ØCH=NØ ;
▯ : ØCH=N-α-naphtyl.
3°) Sels immoniums : ✱ : $FcCH=\overset{\oplus}{N}(CH_3)_2,PF_6^{\ominus}$; □ : $Fc-C(Ø)=\overset{\oplus}{N}(CH_3)_2$ $PF_6^{\ominus}$ (∇ : FcCO Ø).

Les E1/2 de la 2ème vague sont pratiquement indépendants du pH dans tous les cas.

La position relative des droites E1/2=f(pH) les unes par rapport aux autres amène les remarques suivantes :

1- les radicaux ferrocényle et phényle semblent avoir le même effet sur le E1/2 de la 1ère vague dans les composés 3 et 2'.

2- les E1/2 de la 2ème vague sont par contre très décalés vers les potentiels plus négatifs lorsqu'on passe des composés aromatiques 2' et 4' aux dérivés métallocéniques correspondants 3 et 4 : le radical ferrocényle stabilise, par son effet donneur, le radical formé au premier stade de la réduction soit :

$$Fc\dot{C}H\text{-}NHC_6H_5$$

Cette dernière remarque n'est valable que si les imines considérées admettent le même mécanisme de réduction que celui retenu pour les bases de SCHIFF aromatiques.

Mais les imines métallocéniques 3 et 4 présentent une particularité, plus nette pour le composé 3, qui les différencient des imines aromatiques.

La hauteur de la 1ère vague (h_1^o) et celle (h_2^o) de la 2ème vague de réduction de >C=N- extrapolées à l'instant zéro varient en sens inverse avec le pH alors que la hauteur totale $h_T^o = h_1^o + h_1^o$ reste constante. Nous donnons l'exemple le plus typique, le dérivé 3, sur la figure 9. La hauteur totale ($h_T^o \simeq$ 130mm soit i_o= 0,7 µA) correspond à un processus global à 2 F comparativement à la hauteur obtenue en utilisant la même cellule pour le benzoylferrocène ($i \simeq$ 0,8 µA) à la même concentration (10^{-4}M/l).

Les figures 11 et 12 donnent deux exemples d'évolution avec le temps, des polarogrammes de l'imine 3 aux pH 10,36 et 11,81.

Aux pH > 11 la 1ère vague disparait et seule subsiste h_2.

On retrouve un phénomène semblable lorsque les deux partenaires d'un couple acide-base organique sont réductibles : la forme acide et la forme base donnent chacune une vague dont le rapport des hauteurs varie avec le pH, avec la somme de ces hauteurs constantes (28). D'après cette hypothèse le pK apparent de l'imine 3 serait 9,15 obtenu lorsque $h_1^o = h_2^o$ (figure 9). Ce résultat est évidemment très éloigné du pK réel mais on sait que l'écart entre le pK réel et le pK apparent peut être considérable (de l'ordre de 6 à 7 unités pH (29)).

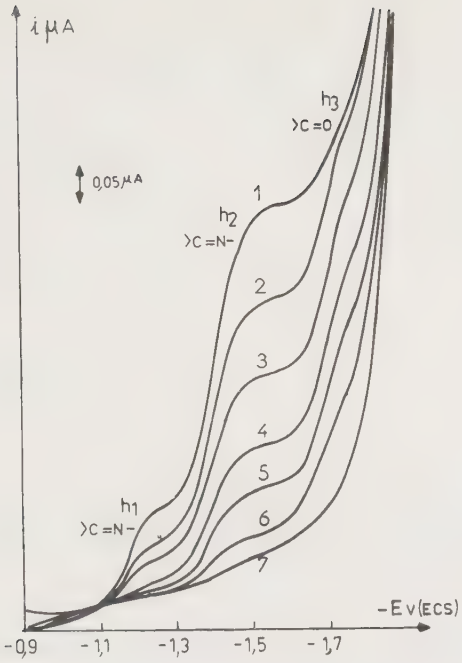


Fig. 11 Evolution en fonction du temps, des polarogrammes de FcCH=NØ à pH 10,36 et à T=30°C. Solution hydroalcoolique à 30% MeOH ; Co = 10^{-4}M.l^{-1} ; KCl 0,09M.l^{-1} ; gélatine 0,009% 1 : 2,5 mn ; 2 : 7 ; 3 : 10 ; 4 : 14 ; 5 : 18 ; 6 : 22 ; 7 : 26.

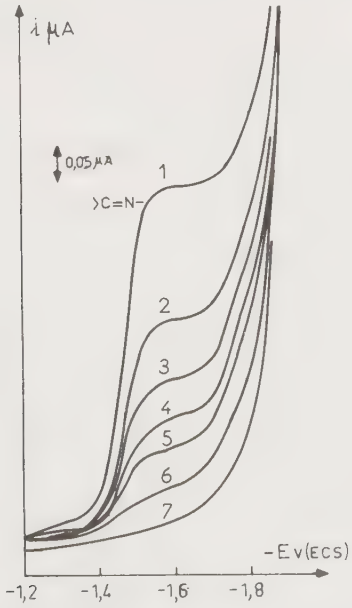


Fig. 12 Evolution en fonction du temps des polarogrammes de l'imine FcCH=NØ à pH 11,81 et à T:30°C. Solution hydroalcoolique à 30% MeOH ; Co=10^{-4} M.l^{-1} ; KCl 0,09 M.l^{-1} ; gélatine:0,009% 1 : 2,5 mn ; 2 :5,5; 3 : 8 ; 4 : 11 ; 5 : 14 ; 6 : 23 : 7 : ∞.

Pour tenter d'expliquer cette particularité on pourrait aussi comparer le comportement polarographique des imines 3 et 4 à celui particulièrement complexe du ferrocénaldéhyde (30)(31). La question serait alors de savoir si, comme pour le ferrocenaldéhyde, la 1ère vague observée dans le cas des imines , est une vague d'adsorption.
Il ne semble pas être le cas puisque sa hauteur h_1 commence à décroitre dès le début de l'hydrolyse.

c- Les sels d'immonium

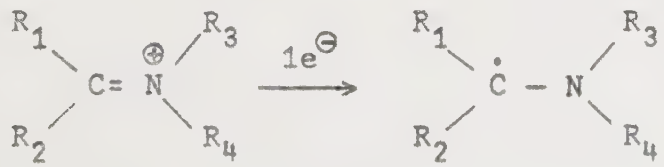
Contrairement aux imines FcCH=NAr vues précédemment, les sels d'immonium 5 et 6 présentent au dessus de pH 5-6 une vague unique de réduction (figure 2 chapitre VII).

Les polarogrammes enregistrés aux pH inférieurs à 3-4 environ sont plus compliqués et laisse apparaitre notamment une prévague peu importante à la vague de la réduction du groupe $> C=\overset{\oplus}{N} <$.

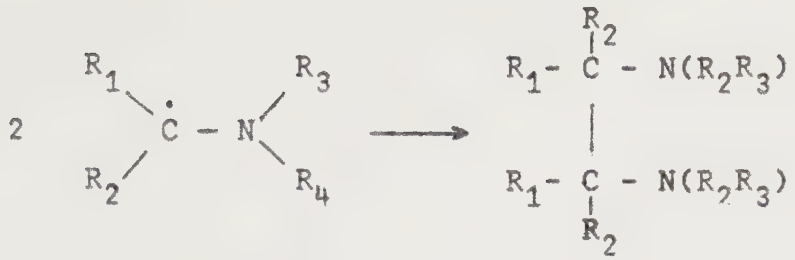
La facilité de réduction du cation immonium est beaucoup plus grande que celle du composé carbonylé correspondant comme l'indique les positions relatives des droites E1/2=f(pH) du cation immonium 6 et de la cétone $FcCOC_6H_5$.

On note aussi que le E1/2 dépend légèrement du pH. On trouve : 0,032 V/pH pour la réduction du cation 5 et 0,040 V/pH pour le cation 6.

ANDRIEUX et SAVEANT (32) ont étudié le mécanisme de la réduction électrochimique des cations immoniums dans l'acétonitrile. Dans ce milieu les cations immoniums présentent une vague polarographique monoélectronique. L'étude par voltamétrie à balayage triangulaire leur a permis de montrer que la réduction d'un cation immonium conduit à la formation initiale d'un radical libre :



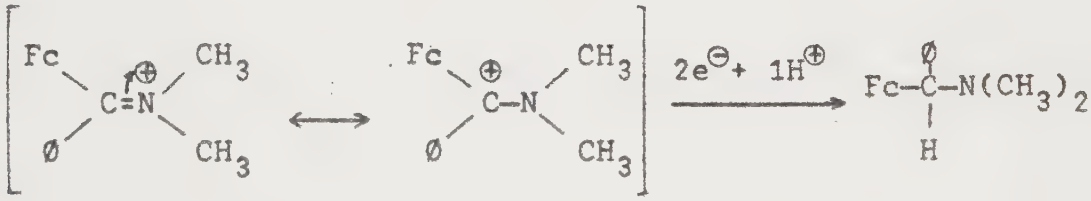
Le radical, par réaction de duplication conduit ensuite à une diamine :



Dans notre cas la dépendance du E1/2 de la vague de réduction du groupe $>C=\overset{\oplus}{N}<$ avec le pH est certainement l'indice d'un mécanisme de réduction différent en milieu hydroalcoolique.

D'autre part nous trouvons que la hauteur initiale $h^{o}_{>C=\overset{\oplus}{N}<}$ du dérivé 6, est invariante avec le pH et elle est du même ordre de grandeur que celles de $FcCOC_6H_5$, FcN=CH-α-thiényl et de FcCH=NØ (figure 9) obtenues à la même concentration (10^{-4}M/l) et en utilisant la même cellule.

Il semblerait donc que la vague unique donnée par la réduction des cations immoniums en milieu hydroalcoolique soit une vague à 2F.* Ils seraient alors réduits dans ce milieu en amine tertiaire* suivant la réaction globale :



---

* *Il reste à confirmer cette hypothèse par des mesures coulométriques et chimiques sur une structure immonium suffisamment stable en milieu hydroalcoolique.*

BIBLIOGRAPHIE

(1) L. HOLLECK et B. KASTENING, *Z. Elektrochem.*, 1956, 60, 127

(2) V.N. DMITRIEVA, L. V. KONONENKO et V.D. BEZUGLYI, *Théor. i. Eksperim. Khim. Acad. Nauk. Uhr. S.S.R.* 1965, 1, 456.

(3) M. UEHARA, *Nippon Kagaku Zasshi*, 1965, 86, 901-8.

(4) E. PASPALEEV et A. PAVLOVA, *Compt. Rend. Acad. Bulgare Sci.*, 1965, 18(6), 533-6.

(5) A. MESLI et J. TIROUFLET, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 1968, 267, série C, 838.

(6) A. MESLI, J.P. MONTHEARD et J. TIROUFLET, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 1971, 272, série C, 1233.

(7) H.G. BENSON et J.M.W. SCOTT, *Can. J. Chem.*, 1968, 46, 2895-9.

(8) ROZANELSKAYA, V.N. DMITRIEVA, B. STEPANOVA et V.D. BEZUGLYI, *Zh. Obshch. Khim.*, 1968, 38, 2421-30.

(9) L.V. KONONENKO, V.D. BEZUGLYI et V.N. DMITRIEVA, 1968, 38, 2153-9.

(10) P. MARTINET, J. SIMONET et J. TENDIL, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 1969, 268, série C, 2331.

(11) L. HOLLECK et H. MARSEN, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges, physik. Chem.* 1953, 57, 301.

(12) P.ZUMAN, *Topics in organic Polarography*, Plenum Press, N. YORK, 1970, p. 417-49.

(13) J. TIROUFLET, *Advances in Polarography (Proc. II th. Int. Congress. Cambridge)*, 1959, 2, 740.

(14) J. TIROUFLET et R. DABARD, *Contributi terici e sperimentali di Polarografia* , 1959, 4, 211.

(15) H.H. JAFFE, *Chem. Rev.*, 1953, 53, 191.

(16) A. ALBERT et E.P. SERJEANT, *The determination of ionization constants*, Chapman et Hall, 1971, p. 96.

(17) P. ZUMAN, *Substituent effects in organic Polarography*, Plenum Press, N.YORK, 1967, p. 63-4.

(18) A. MESLI, *Thèse 3ème cycle*, Université d'ALGER, 1968, p. 21-6.

(19) L. HOLLECK et H. MARSEN, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, 1953, 57, 944.

(20) P. ZUMAN, *Substituent effect in organic Polarography.* Prenum Press, N. YORK, 1967, p. 46-7.

(21) J. VOLKE et M.M. AMER, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, 1964, 29, 2134.

(22) E. LAVIRON, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1970, 4, 1637.

(23) M. BREZINA et P. ZUMAN, *Polarography in Medicine, Biochemistry and Pharmacy,* Interscience Publishers, N.YORK, 1958, p. 374-5.

(24) J. HEYROVSKY et J. KUTA, *Principles of Polarography,* Académic Press, N. YORK, 1966, p. 407-28.

(25) J. TIROUFLET, *Colloques Inernationaux du CNRS,* 1969, n°191, 274.

(26) J. BESANÇON et J. TIROUFLET, *Revue de Chimie Minérale,* 1968, 5, 363.

(27) E. LAVIRON, *Communication privée.*

(28) J. HEYROVSKY et J. KUTA, *Principles of Polarography,* Academic Press, N. YORK, 1966, p. 360-7.

(29) S.G. MAIRANOVSKII, *Catalytic and kinetic waves in Polarography,* Prenum Press, N. YORK, 1968, p. 131.

(30) J. BOICHARD, *Thèses,* Université de DIJON, 1962, n° d'ordre 55, p.72-9.

(31) P. VRUBLOVSKY, R. KUBICEK et F. SANTAVY, *Chem. listy,* 1958, 52, 974.

(32) C.P. ANDRIEUX et J. M. SAVEANT, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1968, 11, 4671.

CONCLUSION

De l'ensemble de notre travail nous pensons pouvoir dégager les conclusions suivantes :

Les variations structurales sur les restes benzal ou anile des bases de SCHIFF entrainent des déplacements globaux des zones A,P et B des courbes d'hydrolyse, mais la morphologie générale des courbes reste inchangée sauf si la modification structurale porte des groupements susceptibles d'évolution avec le pH (groupes NMe_2 ou OH).

Le paramètre structural a des effets contraires dans les zones A et P d'une part et la zone B d'autre part. Les déplacements des courbes d'hydrolyse vers les vitesses et les pH faibles augmentent avec le caractère électroattracteur du substituant : les vitesses sont abaissées en zones A et P et augmentées en zone B.

Cette conclusion générale, valable pour les deux sites de perturbation, signifie que le substrat qui subit l'attaque nucléophile, change de nature lorsqu'on passe des zones A et P à la zone B : imine protonée en zones A et P et imine libre en zone B.

Ces conclusions nous ont permis de choisir des paramètres stucturaux appropriés (X=m-NO_2 et p-NO_2 ; Y=m-CN, π-$Cr(CO)_3$) pour atteindre une fraction importante de la zone B. Nous avons pu ainsi vérifier que la corrélation de HAMMETT était applicable en zone B pour les deux sites de perturbation.

Contrairement aux bases de SCHIFF d'amines aliphatiques du type $XC_6H_4CH{=}NR$ qui présentent deux évolutions possibles des courbes d'hydrolyse en zone A selon la nature de X, la vitesse d'hydrolyse des imines étudiées dans ce travail, s'accroit toujours avec l'acidité en zone A : la réaction de solvolyse $SH^{\oplus} + H_2O$ est donc toujours rapide par rapport à la réaction $SH^{\oplus} + OH^{\ominus}$ pour ces composés.

La réaction de formation a été étudiée pour trois imines. Dans ces trois cas les constantes d'équilibre de formation ont été déterminées.

Nous avons synthétisé et étudié l'hydrolyse de bases dérivées de la pyridine et de la pyridine quaternisée dont certaines étaient encore inconnues.

Les résultats relatifs à cette famille présentent quelques caractères spécifiques :

- Les noyaux pyridiles quaternisés ou non n'introduisent aucun accident apparent sur les courbes d'hydrolyse.

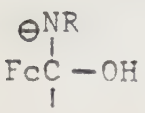
- Le noyau pyridile fixé au carbone ou à l'azote de la fonction imine, provoque un déplacement des courbes d'hydrolyse dans le même sens que celui obtenu avec un substituant fortement électroattracteur sur les restes anile ou benzal d'une imine aromatique. Cet effet est encore plus notable si le noyau pyridile est quaternisé. Le déplacement le plus important est obtenu pour le dérivé $\alpha\text{-}CH_3\overset{\oplus}{N}C_5H_4CH{=}NC_6H_5$, $I^{\ominus}$ pour lequel on note un déplacement particulièrement spectaculaire de la zone B : dans ce cas la courbe d'hydrolyse est sensiblement symétrique par rapport à pH 7. Ce substrat constitue un cas extrême parmi tous les composés qui ont été étudiés à ce jour.

- La présence d'un groupe pyridinique protoné ou quaternisé qui favorise l'hydratation dans le cas des aldéhydes correspondantes, n'apporte pas une perturbation suffisante pour mettre en évidence la présence du carbinolamine intermédiaire. Par contre, en présence d'eau et d'alcool méthylique on décèle la tendance à la formation de l'amino-éther. Ceci est particulièrement net pour les isomères quaternisés α et γ du type $CH_3\overset{\oplus}{N}C_5H_4CH{=}NC_6H_5$, $I^{\ominus}$. Ces composés subissent alors l'attaque simultanée de l'eau et de l'alcool méthylique dans les milieux réactionnels hydroalcooliques utilisés avec formation parallèle d'amino-éther et d'aminoalcool.

L'étude des imines et des cations immoniums métallocéniques qui en dérivent nous a permis d'obtenir des renseignements très spécifiques.

Le squelette métallocénique apporte en effet, outre son caractère donneur ou attracteur propre, des modifications caractéristiques des courbes d'hydrolyse :

- Les courbes d'hydrolyse des imines du type FcCH=NAr ont un palier P très élargi et ne possédent pas de zone B de catalyse basique. On peut interpréter cette caractéristique en considérant la labilité exceptionnelle de la liaison C-OH de l'intermédiaire "ion alcool amidure"



- La base FcN=CH-α-thiényl apparait unique parmi toutes celles que nous avons étudiées. Sa courbe d'hydrolyse est accessible dans tout le domaine de pH et présente tous les accidents prévisibles.

La position singulière du pKa (3,20) sur la courbe d'hydrolyse a été interprétée en considérant l'action spécifique du squelette ferrocénique qui rend déterminante la décomposition du zwitterion alors que cette possibilité n'apparait pour aucune autre base.

- Le contraste observé entre les courbes d'hydrolyse des deux sels immoniums $FcCH=\overset{\oplus}{N}(CH_3)_2, PF_6^{\ominus}$ et $FcC(\emptyset)=\overset{\oplus}{N}(CH_3)_2PF_6^{\ominus}$ et celles des imines métallocéniques correspondantes apportent la preuve que le mécanisme d'hydrolyse en zone P pour les imines métallocéniques est l'attaque de l'ion $OH^{\ominus}$ sur la forme protonée et non une attaque de l'eau sur la base libre.

Etant donné que le même contraste a déjà été observé entre les courbes relatives à $(C_6H_5)_2C=\overset{\oplus}{N}(CH_3)_2$ et $(C_6H_5)_2C=N-CH_3$ on peut en conclure que cette proposition est générale.

De l'ensemble des résultats polarographiques obtenus nous dégagerons enfin les points suivants :

- La fonction imine >C=N- est généralement réduite en amine secondaire en deux étapes monoélectroniques qui coalescent en une seule vague aux pH très alcalins selon le schéma proposé par KASTENING et HOLLECK. L'introduction de substituants attracteurs ou donneurs sur le noyau aniline ou benzaldéhyde, ou la présence d'un reste métallocénique sur la base de SCHIFF ne change pas le processus fondamental de la réduction et agit seulement sur la réductibilité de la fonction imine.

- Lorsqu'on remplace un des noyaux phényles de la N-Benzylidénaniline par un noyau pyridile quaternisé ou non la fonction imine est réduite en amine secondaire en une vague unique à 2 F. Un résultat analogue est obtenu avec des substituants nitrés (m-NO_2, p-NO_2) ou cyanés (p-CN) sur la N-Benzylidénaniline.

- Enfin les deux cations ferrocénylimmoniums étudiés sont réduits en une vague unique conduisant vraisemblablement à l'amine tertiaire correspondante.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

CHAPITRE I - ETUDE CRITIQUE DES MECANISMES DE L'HYDROLYSE DES BASES DE SCHIFF 1

I- Zone P 7

1°) Critères structuraux 10

2°) Critères s'appuyant sur l'influence des composés amphiphiles (CAPP) 12

3°) Critères s'appuyant sur le comportement des sels d'immoniums ternaires 16

II- Zones A,P' et B' 20

1°) Zone A 20

2°) Zone P' ou Palier d'inversion de mécanisme 23

3°) Zone B' 26

III- Zone B 28

IV- Etude particulière des bases du type ArCH=NAr' 29

V- Expressions mathématiques de la constante de vitesse observée 31

1°) Hydrolyse des bases de SCHIFF dérivées d'amines aliphatiques 31

2°) Hydrolyse des bases de SCHIFF dérivées d'amines aromatiques 32

BIBLIOGRAPHIE 35

CHAPITRE II - MESURES CINETIQUES 36

I- Introduction 36

II- Appareillages et solutions utilisées 36

III- Technique de mesure 40

IV- Calcul des constantes de vitesse 45

a) Justification de la méthode analytique utilisée 45

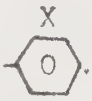
b) Analyse des graphes logh=f(t) 48

BIBLIOGRAPHIE 63

CHAPITRE III - BASES DU TYPE $XC_6H_4CH{=}NC_6H_5$ 65

CINETIQUE DE L'HYDROLYSE DES BASES DE SCHIFF 65
I - Morphologie générale des courbes 65
II - Cas particulier du substituant p-NMe_2 71
III - Influence du paramètre structural 73
CINETIQUE DE LA FORMATION DES BASES DE SCHIFF 76
I - Détermination expérimentale de la constante K 78
II - Etude des courbes logk=f(pH) 80
PARTIE EXPERIMENTALE 84

BIBLIOGRAPHIE 85

CHAPITRE IV - BASES DU TYPE $C_6H_5CH{=}N$-  86
I - Morphologie générale des courbes 86
II - Influence des substituants 88
III - Etude particulière de la base $Cr(CO)_3C_6H_5N{=}CH\emptyset$ 90
IV - Cas de la base o-$OHC_6H_4N{=}CH\emptyset$ 91
PARTIE EXPERIMENTALE 93
I - Préparations 93
II - Caractéristiques spectroscopiques 94

BIBLIOGRAPHIE 97

CHAPITRE V - BASES DE SCHIFF DERIVEES DE LA PYRIDINE ET DE LA PYRIDINE QUATERNISEE 98
I - Introduction 98
II - Morphologie générale des courbes d'hydrolyse 103
1°) Bases dérivées des pyridinaldéhydes 105
2°) Composés du type : $\emptyset N{=}CHC_5H_4\overset{\oplus}{N}(CH_3)_2I^{\ominus}$ 108
3°) Composés du type : $NC_5H_4CH{=}N{-}n{-}C_4H_9$ 109
4°) Bases dérivées des aminopyridines 109
5°) L'aminal dérivé de l'α-aminopyridine 110
PARTIE EXPERIMENTALE 112
I - Préparations des composés 112
II - Caractéristiques spectroscopiques 114

BIBLIOGRAPHIE 120

CHAPITRE VI - BASES DE SCHIFF A SQUELETTE METALLOCENIQUE..... 121
I- Introduction 121
II- Morphologie des courbes $\log k_{obs}=f(pH)$ 122
1°) Bases du type FcCH=NAr 124
2°) Bases du type MetN=CHAr..... 128
PARTIE EXPERIMENTALE 136
I- Détermination du pKa de FcN=CH-α-thiényl 136
II- Préparations 142

BIBLIOGRAPHIE 144

CHAPITRE VII - HYDROLYSE DES SELS D'α-FERROCENYLIMMONIUMS 145
I- Introduction 145
II- Discussion des résultats 146
PARTIE EXPERIMENTALE 149

BIBLIOGRAPHIE 152

CHAPITRE VIII - POLAROGRAPHIE DES BASES DE SCHIFF 153
I- Introduction 153
II- Comportement polarographique des imines aromatiques 154
III- Comportement polarographique des imines dérivées de la pyridine et de la pyridine quaternisée 161
IV- Comportement polarographique des imines et des sels immoniums métallocéniques 167

BIBLIOGRAPHIE 176

CONCLUSION 178